

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-011917

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
D01F 9/127
G01N 37/00
H01J 9/02

(21)Application number : 09-161292

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.06.1997

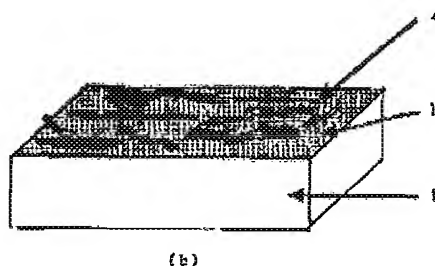
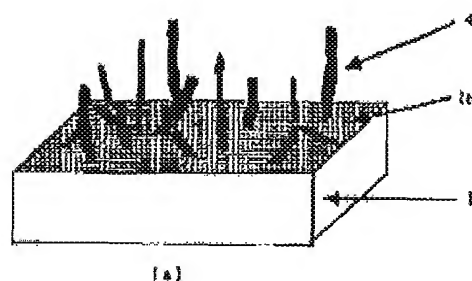
(72)Inventor : DEN TORU

(54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of growing a carbon nanotube uniform in characteristic and directional property at a relatively low temp., and unnecessitating a purifying treatment on a substrate.

SOLUTION: A growth starting area of the carbon nanotube 4 is previously formed on the surface 1b of the substrate 1 and a gaseous starting material containing a starting material for introducing carbon is introduced into a reaction vessel in a state in which the substrate is arranged in the reaction vessel, and the carbon nanotube is formed on the substrate by further generating a plasma by AC glow discharge in the reaction vessel, or the carbon nanotube is grown in narrow pores from growth nuclei at a bottom part of the narrow pores by providing the narrow pores in which the growth nuclei are arranged, and controlling the growth direction at the bottom of the substrate.



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is a range wide as functional materials, such as an electron device and a micro device, a structural material, etc., In particular, it is effectively related with the manufacturing method of an available carbon nanotube as functional materials, such as probes, such as electron emission material and STM, a small-gage wire for micromachines, a small-gage wire for quantum effect elements, and a bio device.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although fibrous carbon is generally called the carbon fiber, as for the carbon fiber used as a structural material of not less than several micrometers in diameter thickness, many kinds of processes have been studied from the former. The process produced from the raw material of a PAN system or a pitch system occupies the present mainstream in it. The outlines of this process are non-deliquesce and the method of fire-resistance-izing and carrying out high temperature processing at 1500-3000 ** after carbonization at 800-1400 ** about the raw material which carried out spinning from PAN textiles, the isotropic pitch, and the mesophase pitch. In this way, the obtained carbon fiber is excellent in mechanical properties, such as intensity and an elastic modulus, and since it is lightweight, it is used for sporting goods, thermal insulation, the structural material of aerospace relation or automobile relation, etc. also as a composite material.

[0003]The carbon nanotube discovered apart from this in recent years is a tube shape material of 1 micrometer or less in diameter thickness, and as an ideal thing, the field of a carbon hex-steel eye becomes parallel to the axis of a tube, and it forms a pipe. Furthermore, this pipe may become multiplex. This carbon nanotube becoming metallic with the thickness of how for the hex-steel eye made with carbon to be connected or a tube, or becoming in semiconductor is expected theoretically, and it is expected as a future functional material.

[0004]It is as follows when the outline of the general manufacturing method of the textile materials of these carbon systems is summarized.

(1) Since it is known that many kinds of things will exist in a carbon fiber about a carbon fiber, and the structure of the fiber compounded will change with a synthesizing method or its conditions a lot, the synthesizing method is chosen by the use. It is described by Michio Inagaki work "new carbon material" (technical *****) etc. for details.

[0005]Three kinds of main synthesizing methods are explained briefly below.

** Polyacrylonitrile is used for a PAN system carbon fiber raw material, and it is compounded through the three main processes, the spinning of a precursor, its non-deliquesce processing, and high temperature processing. In non-deliquesce processing and high temperature processing, cyclization, dehydrogenation by oxygen, and decarbonization-ized hydrogenation further accompanied by carbon hex-steel eye formation are performed. By adding extension operation to a fiber in the middle of a process, a carbon hex-steel eye comes to arrange to the shaft orientations of a fiber, and it is known that the characteristic will improve remarkably. In this way, there are a wide use (GeneralPurpose, GP) grade and a high intensity (High Tensile Strength, HT) type of the PAN system carbon fibers obtained.

** It is divided into the Lord of a mesophase system pitch based carbon fiber who indicates anisotropy optically to be the isotropic pitch system carbon fiber built with an isotropic pitch to a pitch system carbon fiber pitch system carbon fiber by two kinds. The manufacturing process is similar to the above-mentioned PAN system carbon fiber, and consists of carbonization by spinning, non-deliquesce processing, and high temperature processing.

[0006] Even if a mesophase system pitch based carbon fiber does not add extension operation like [in the case of a PAN system carbon fiber], the good arrangement of shaft orientations is acquired, and a radial (radial), randomness, coaxial-circles tubed (onion), etc. can also control the organization of a fiber cross section by viscosity of a pitch. A mesophase system pitch based carbon fiber is a rate (High Modulus, HM) type of high elasticity, and attracts attention as a future composite material. Isotropic pitch system carbon fiber belongs to GP grade, and is used for thermal insulation etc.

** a vapor-phase-epitaxy system carbon fiber -- when one typical example is shown, it sends in in the electric furnace which made hydrogen carrier gas and held benzene vapor at around 1050 **, and there is a method of making it grow up on a substrate by making iron particles into a catalyst. The growth process considers three kinds of diameter direction growth periods which increase thickness to growth of nucleation and the very thin shaft orientations of a fiber, and the diameter direction of a fiber. After the ultrafine particle of about 10-nm iron is required for a catalyst and a fiber is obtained, Fe_3C will exist at the tip of a fiber. It is thought that hydrogen gas also has reduction of iron and an operation of control of the pyrolysis of benzene.

[0007] The obtained fiber consists of a thick peripheral part which arranges from the center almost in parallel with a hollow tube, a flat and thin meshes-of-a-net layer, and an axis, and has about 1-nm meshes of a net. The hollow tube with a flat and thin meshes-of-a-net layer near a center becomes a core, and can do an iron catalyst, and a thick peripheral part is considered to have been obtained by the pyrolysis of benzene. Such a tube is seen also when the gaseous phase pyrolysis of the carbon monoxide is carried out by making iron into a catalyst. G. It is that the same fiber is obtained even if G. Tibbetss uses methane J. Crysi. Growth and 73 (1985) 431 explains.

[0008] In vapor phase growth, there are a seeding method (Seeding Catalyst Method) which attaches the catalyst to the substrate, and a fluid catalyst method (Floating Catalyst Method) make a catalyst float in the gaseous phase. By a fluid catalyst method, it is easy to become the shape where the path of the fiber bent thinly. What Ishioka's [and others] **** of a fiber improves by using the mixed gas of hydrogen, carbon dioxide, and carbon monoxide for carrier gas, It is that **** of a fiber improves further by using the mixture of ferrocene and metal acetyl ASETETONEITO as a catalyst Carbon and 30 (1992) 859 and Carbon, and 30 (1992) It is explaining in 865.

[0009] When the fiber obtained by the seeding method adds heat treatment, a black lead laminated structure progresses. That is, the network structure progresses near 2000 ** and the laminated structure of meshes of a net develops from near 2500 **. A black lead laminated structure seldom progresses with the fiber created by the fluid catalyst method. If these fibers are heat-treated above 2800 **, the polygonization from which a fiber outer wall becomes a polygon will occur.

[0010] If these processes are seen on the whole, by the PAN system and a pitch system, fire-resistance-izing and non-deliquesce are required of 150-400 ** atmosphere among the air, and carbonization and graphitization need to be heat-treated also including vapor phase growth after that. That is, there are material of the carbonaceous carbonized by heat treatment near 1300 ** and material of the graphite graphitized near 2800 **. Density increases with this heat-treatment and resistivity tends to decrease. By material, in general, density, tensile strength, and a modulus of elasticity in tension increase in order of an isotropic pitch system, a PAN system, a mesophase pitch system, and a vapor-phase-epitaxy system, and resistivity falls. In the isotropic carbon fiber, even if an average spacing performs high temperature heat treatment at about 0.344 nm, the random layer system remains. However, in a vapor-phase-epitaxy system carbon fiber, if high temperature heat treatment is performed above 2400 **, an average spacing will be

set to about 0.336 nm, and an ideal laminated structure will be obtained. This can be evaluated also from measurement of a magnetic resistance value.

[0011] Although the path of the carbon fiber obtained by the process indicated above is not less than several micrometers, when it compares in these, it can be said that vapor phase growth is the material near a carbon nanotube that the lamination network structure parallel to an axis is easy to be acquired.

(2) Although 1 micrometer or less of material about a carbon nanotube whose diameter is thinner than a carbon fiber was popularly called the carbon nanotube and the carbon fiber is distinguished, there is no clear boundary. In this Description, the material which is carrying out long and slender shape for a long and slender-shaped material at a carbon fiber and thickness 1 micrometer or less in diameter is called a carbon nanotube with thickness not less than several micrometers in diameter. The field of 6 angle meshes of a net of carbon calls a material almost parallel to an axis a carbon nanotube to in a narrow sense, and also when amorphous carbon exists in the circumference of a carbon nanotube, it includes in a carbon nanotube.

[0012] It roughly classifies into the process of a carbon nanotube now, and two kinds are known. It is a thermal decomposition method similar to the vapor phase growth of a carbon fiber, and a method of using heat plasma. The method of using thermal plasma is further classified into two kinds, arc discharge process and a high-frequency-induction method. Below, a typical example is given and the method of these is explained briefly.

[0013] 1) The thermal decomposition method this gentleman method using a catalyst is almost the same as the vapor phase growth of a carbon fiber. C. E. SNYDER and others has indicated such a process to International-Publication WO89/07163. This method is a method of introducing the material gas for carbon introduction with hydrogen into a reaction vessel, introducing an ultra-fine particle simultaneously, and obtaining a carbon nanotube. As a raw material, the raw material which contains oxygen, such as unsaturated hydrocarbon, such as saturated hydrocarbon, such as methane, ethane, propane, butane, hexane, and cyclohexane, ethylene, propylene, benzene, and toluene, acetone, methanol, and carbon monoxide, for example is used here. As for the ratio of material gas to hydrogen, 1:20-20:1 are good, the mixture of Fe independence or Fe and Mo, Cr, Ce, or Mn is recommended to the catalyst, and the method of making it adhere on microparticulate (fumed) alumina is also advocated. The range of a reaction vessel is 550-850 **, about 200 sccm has preferred material gas with which hydrogen contains 100sccm and carbon per 1 inch diameter, the flow of gas introduces particles, and a carbon tube grows in 30 minutes - about 1 hour.

[0014] In this way, the shape of the carbon tube obtained is about 3.5-75 nm in diameter, and length reaches by 5 to 1000 times the diameter. The network structure of carbon becomes parallel to the axis of a tube, and there is little non-delivery of the thermal decomposition carbon of the tube outside.

[0015] 2) Arc-discharge-process arc discharge process is first found out by Iijima, and is indicated to Nature Vol. 354 (1991) p.56-58 for details. Arc discharge process is a simple method of performing DC arc discharge using a carbon rod electrode in the atmosphere of argon 100Torr, and the plasma to generate turns into thermal plasma. A carbon nanotube grows up to be a part of surface of a negative electrode with a 5-20-nm carbon particle. This carbon tube is the layer structure with which about 1 micrometer in length and 2-50-fold tube shape carbon meshes of a net lapped at 4-30 nm in diameter, and the network structure of that carbon is spirally formed in the axis in parallel. Spiral pitches differ for every layer in every tube and a tube, and the interlaminar distance in the case of a layer tube is mostly in agreement with the interlaminar distance of 0.34 nm and graphite. The tip of the tube is too closed in the network of carbon.

[0016] T. W. Ebbesen and others has indicated the conditions which generate a carbon nanotube in large quantities by arc discharge process to Nature Vol. 358 (1992) p.220-222. 9 mm in diameter is used for the negative pole, and a carbon rod 6 mm in diameter is used for the anode, it installs so that it may detach 1 mm and may counter in a chamber, and the arc discharge of about 18 v and 100A is generated in the atmosphere of the about 500 helium Torr(s). If it is 500 or less Torr, there will be few rates of a carbon nanotube and the whole generated amount will

decrease by at least 500 or more Torr. The rate of the carbon nanotube in output reaches to 75% in case of 500Torr of an optimal condition. Even if supplied power was changed or it used atmosphere as argon, the collection rate of the carbon nanotube fell. Many nanotubes near the center of the generated carbon rod exist.

[0017]3) A high-frequency-induction plasma process high-frequency-induction plasma process is a method of using the same thermal plasma as arc discharge process intrinsically, and is indicating the art which Tanaka and others uses for the process of fullerene and a carbon nanotube to JP,H7-61803,A. According to this, it is atmosphere, such as argon gas, and is a method of making a container into the pressure of 100 or more Torr, generating induction plasma in a container by several MHz high frequency, sending in the powder of carbon there, evaporating and making the carbon recombine. Under the present circumstances, the temperature in plasma amounts to 5000-20000K, and such thermal plasma is popularly called ICP (Inductively Coupled Plasma).

[0018]Since a multi core tube and the tube of a monolayer are generally called a single tube for the thing of a layer tube for short, an abbreviation is used also in this Description.

[0019]When the above is summarized simply, as shown in drawing 1, a carbon fiber, Structure of tube shape [a center] in parallel [with an axis] like [in the vapor phase cracking which has shape as shown in drawing 1 (a) from which the tube shape network structure parallel to an axis and has not developed, and used the catalyst] drawing 1 (b) and (it consists of carbon hex-steel eye structure.) the network structure -- un-illustrating -- the structure (it consists of carbon hex-steel eye structure.) of tube shape [a center] in parallel [with an axis] like [although it is / a lot of carbon of structure confused to the circumference has adhered, and / in arc discharge process] drawing 1 (c) and The network structure is un-illustrating. It progresses and there is also little coating weight of the carbon of the shape of amorphous [surrounding]. The sectional view in the case of the multi core of this carbon nanotube is shown in drawing 1 (d).

[0020]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the process of the carbon nanotube in the conventional technology mentioned above, it is random also in thickness and a direction and the carbon material of an impurity is also mixing the carbon nanotube obtained. The carbon nanotube obtained by this method must be collected and refined after composition when using, and it must form in specific shape according to the gestalt used further. For example, when it is going to use as an electron source, A. G. Rinzler and others takes out one of a carbon fiber as shown in SCIENCE Vol. 269 (1995) p.1550-1553, Voltage is drawing out the electron from the end of the opposite hand of the carbon nanotube which pastes up one of the two on an electrode, and exists in the center of a carbon fiber. As shown in SCIENCE Vol.270 (1995) p.1179-1180 and SCIENCE Vol. 268 (1995) p.845-847, Walt A. de Heer and others, After refining the carbon nanotube produced by arc discharge, a tube is made to stand on a substrate using a ceramic filter, and the electron source is produced.

[0021]Although a carbon nanotube can be directly grown up on a base also with the thermal decomposition method using the catalyst of seeding, The direction of the carbon nanotube which needs to set substrate temperature to about 800 ** highly, and grows cannot be controlled, either, but thickness is also controlled, and amorphous-like carbon grew up to be a peripheral wall of a ***** tube easily. Junction of a base and a carbon nanotube was also weak.

[0022]In arc discharge, the high current was still more nearly required, and the temperature of the growth portion of a carbon nanotube was very high, and it was impossible to have grown up a carbon nanotube directly on bases, such as quartz and a metaled substrate. It was impossible for a high-frequency-induction plasma process to also have grown up a carbon nanotube directly on a base in a similar manner, since the temperature in plasma is dramatically as high as not less than several 1000 **.

[0023]As mentioned above, it was dramatically difficult for the direction considered as a request on the base which consists of wide range construction material to form a carbon nanotube so that I might be understood, and growth at forming a carbon nanotube at intervals of a request further or low temperature was impossible. The purpose of this invention is to solve these problems.

[0024]That is, the purpose of this invention is to provide the method that a carbon nanotube may be comparatively grown up on a base at low temperature.

[0025]Other purposes of this invention are to provide the method that a carbon nanotube with the uniform characteristic may be grown up on a base.

[0026]Other purposes of this invention are to provide the method that the carbon nanotube in which directivity has been improved more on a base may be grown up.

[0027]Other purposes of this invention are to provide the method that a carbon nanotube with specific directivity can be grown up on a base.

[0028]Other purposes of this invention are to provide the method that many carbon nanotubes can be grown up at a specific interval on a base.

[0029]

[Means for Solving the Problem]The 1st manufacturing method of a carbon nanotube of this invention, A base which is a manufacturing method of a carbon nanotube by growing up a carbon nanotube on a base arranged in a reaction vessel, and formed a carbon nanotube growth start field in the surface beforehand in the state where it has arranged in said reaction vessel. A carbon nanotube is formed on said base by introducing material gas containing a raw material for carbon introduction in this reaction vessel, and generating plasma by exchange glow discharge in this reaction vessel. Although glow discharge is used for manufacture of a carbon nanotube in the 1st manufacturing method of this invention, this glow discharge is clearly distinguished from arc discharge, and uses and explains drawing 2 about that difference below. Although here explains an example in a direct current for convenience, in relation between glow discharge and arc discharge, exchange is also the same.

[0030]Drawing 2 shows current at the time of impressing voltage of a direct current to inter-electrode [of positive/negative] in a suitable pressure vessel, and a relation of voltage. A field in [A] a figure is called a glow discharge region, B is called an arc current field, voltage in a glow discharge region calls still more finely a field for which it hardly depends on current a normal-glow-discharge field, and the first half glow discharge region and high-electric-current side is called an abnormal-glow-discharge field to the low current side from it. A portion between a glow discharge region and an arc discharge area is called transient state. Glow discharge and arc discharge are described a little in more detail below.

** A pressure of glow discharge glow discharge is the discharge in which low-pressure power of several 10 mA or less and low current were stabilized at several 1000 pascals or less as for discharge current. Such discharge is obtained also with a volts alternating current. In direct-current glow discharge, a positive column and the last which occupy an Aston dark space (it sees by helium with high excitation voltage, Ne, etc.), cathode glow, a cathode dark space, negative glow, a Faraday dark space, and most from the negative pole side have anode glow. The great portion of impressed voltage is concentrated near the negative pole.

** In arc discharge arc discharge, voltage decreases about to 1/10 compared with glow discharge, and current is large about 4-5 figures. The negative pole was heated, so that it became white-hot, and since a thermal electron is emitted so much from there, maintaining-a-discharge voltage has fallen. It consists of an arc column of the cathode spot by the side of the negative pole, the anode spot of an anode end, and the plasma state in the meantime in arc discharge.

[0031]A process in which a carbon nanotube is obtained in arc discharge process is considered as follows. That is, carbon evaporates from a carbon electrode heated by arc discharge, it is ionized in plasma, and carbon ion C^+ etc. can draw near to the negative pole. In the negative pole, since it is an elevated temperature dramatically, it is in a situation where graphite-ization takes place easily. However, it is not clear why shape of a nanotube is easy to be obtained at present.

[0032]Next, low-pressure low ionization plasma and high voltage quantity ionization plasma are explained. A direct current and exchange (high frequency is included) of the above-mentioned glow discharge are low-pressure low ionization plasma. Low-pressure low ionization plasma is plasma generally generated by a pressure below 10^4 Pascal, and is low, and a lot of neutral gas

which is not ionized exists besides an electron or ion in plasma. [of a degree of electrolytic dissociation] And in plasma, it is in a non equilibrium state and temperature becomes high at order of inert gas, ion, and an electron. When a base is installed into this plasma, even if base temperature is high from several 100 **, it is about 1000 **.

[0033]On the other hand, there are what is depended on arc discharge, and a method by high voltage high-frequency-induction plasma in high-tension ionization plasma, a degree of electrolytic dissociation is high and an electron and ion have become a thermal equilibrium state in plasma. There is little inert gas in plasma compared with low-pressure low ionization plasma.

Generating this high voltage quantity ionization plasma by a pressure more than 10^4 Pascal generally, temperature in plasma amounts to several 1000-20000 **. Generating of high voltage high-frequency-induction plasma is performed within a quartz tube generally installed into a coil which sent current of the number 10A on frequency of several MHz.

[0034]The former exchange glow discharge is used in the 1st manufacturing method of this invention. In arc discharge process, it is almost impossible to use bases other than a pole bolt. It is almost impossible to install a base into plasma with high voltage high-frequency-induction plasma because of an elevated temperature. Ion, such as carbon and hydrocarbon, is built with the 1st method of this invention in low-pressure low ionization gaseous plasma, A carbon nanotube is grown up into a base surface by effects, such as accelerating and supplying it with sheath voltage generated between plasma and a base, and current derived to the carbon nanotube itself which began growth.

[0035]The 2nd manufacturing method of a carbon nanotube of this invention, A process of providing fine pores which are the manufacturing methods of a carbon nanotube by growing up a carbon nanotube on a base arranged in a reaction vessel, and are open for free passage with the exterior via an opening to the (a) base and by which a growth core has been arranged at a pars basilaris ossis occipitalis, (b) It has a process which regulates a growth direction by these fine pores with a growth core as the starting point in a pars basilaris ossis occipitalis of said fine pores and into which a carbon nanotube is grown up.

[0036]Fine pores as a guide which regulates a growth direction of a carbon nanotube established in a base surface with this 2nd manufacturing method, It can form by a method of installing a method of carrying out anodizing of this aluminum layer to that surface, and providing fine pores in it using what has an aluminum layer as a base, and a mask which provided a breakthrough in a plate in a base surface.

[0037]The 2nd method of this this invention provides on a base fine pores which guide growth of a carbon nanotube, it is in a state which has arranged a growth core at that fine-pores pars basilaris ossis occipitalis, is a method of growing up a carbon nanotube, and can grow up a carbon nanotube with the uniform characteristic directly on a base. Many carbon nanotubes can be directly grown up on a base at a specific direction or a specific interval by controlling the directivity of fine pores, and its arrangement.

[0038]

[Embodiment of the Invention]A carbon nanotube is grown up in the 1st and 2nd manufacturing methods of this invention, using the growth start field established in the base surface, or a growth core as the starting point. What is necessary is to just be formed as this carbon nanotube growth start field or a growth core as the field which can provide the portion which makes growth of a carbon nanotube easily start rather than other portions, or a nucleus part by changing physical shape and a chemical presentation with other portions, for example etc.

[0039]As a method of forming a carbon nanotube growth start field by change of chemical composition, For example, the method of forming in a base the portion of a presentation which may function as a carbon nanotube growth start field or a growth core can be mentioned, Methods, such as establishing the projection structure which enables concentration of voltage etc., for example as a method of forming a carbon nanotube growth start field or a growth core by change of physical shape, can be mentioned as a desirable thing. Thus, by providing the carbon nanotube growth start field on the base, it becomes possible to control that the structure of amorphous carbon or the shape of graphite grows, and to promote growth of a carbon

nanotube effectively.

[0040]As the carbon nanotube growth start field to which chemical composition was changed, or a growth core, what can form more effectively the portion which can be derived for the growth start of a carbon nanotube can be used, for example, metal or the semiconductor of low resistance can be mentioned as a suitable thing. As these metal or a semiconductor of low resistance, transition metals, such as Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, nickel, Cu, Nb, Mo, Pd, W, and Pt, a lanthanoids, SiC, etc. are mentioned. In these, alloys, such as Invar containing Fe, Co and nickel which are the metal catalysts which can promote the dehydrogenation of hydrocarbon, and them, are more preferred.

[0041]The method of, for example, making the ultrafine particle which consists of such materials fixing on a base as a method of forming on a base the carbon nanotube growth start field or growth core which consists of such materials, the method of forming in the surface of a base the portion which consists of such materials, etc. can be mentioned.

[0042]As a method of making it fix on a base as an ultrafine particle, the method of spraying an ultrafine particle on a base surface can be used.

[0043]The ultrafine particle which consists of such materials can be obtained by the general method called gas evaporation, for example. That is, it is the method of carrying out heating evaporation of the metal in inactive gas, such as argon about 10^4 Pascal, using a crucible etc., and making it growing up to be an ultrafine particle in gas. It is also possible to also spray this generated ultrafine particle on the base directly set to another chamber using differential pressure and to carry out distributed spreading or to spray on a base, once are possible and collecting ultrafine particles. After forming a super-thin film, for example on a base besides such a method, it is also possible by carrying out heating condensation to obtain an ultrafine particle.

[0044]By irradiating with an electron beam on a base by SEM (Scanning Electron Microscope: scanning electron microscope) etc. in which gas, such as some oil, exists as a method furthermore controlled, it is possible to grow up a carbon ultrafine particle into the portion. In this case, by changing gas into specific raw materials, such as an organic metal, it is also possible to grow up metal other than carbon.

[0045]There is the following general recognition about a "ultrafine particle." That is, small particles are called "particles" and a thing smaller than this is called a "ultrafine particle." It is performed widely that the number of atomic calls a "cluster" about hundreds of or less things still smaller than a "ultrafine particle." However, each boundary is not strict and it changes by paying attention to what kind of character it classifies. "Particles" and a "ultrafine particle" may be collectively called "particles."

[0046]By "Experimental physics lecture 14 the surface and particles" (the volume on Koreo Kinoshita and KYORITSU SHUPPAN 1986 year 9 will publish for one day), it is described as follows.

[0047]"When calling it particles in this paper, the diameter uses from about about 2-3 micrometers to about 10 nm, and when calling it especially an ultrafine particle, particle diameter will mean from about 10 nm to about 2-3 nm. Since both are only collectively written to be particles, it is by no means strict, and they are most rules of thumb. In the case of tens - about 100 numbers, the number of the atoms which constitute particles calls it a cluster from two pieces." (refer to the 22-26th 195-page line).

[0048]When added, the definition of the "ultrafine particle" in the Research Development Corporation of Japan" wood and ultrafine particle project" was still smaller, and that of the minimum of particle diameter was as follows.

[0049]"In the "ultrafine particle project" (1981-1986) of the creation technology promotion system, it decided to call the thing of the range whose size (path) of particles is about 1-100 nm a "ultrafine particle" (ultra fine particle). Then, one ultrafine particle will call it the aggregate of the atom like about 100 - a 10^8 individual. if it sees with an atomic measure, an ultrafine particle will be a large - giant particle" ("ultrafine particle and creation technology" wood Chikara.). Ryoji Ueda, Tazaki ** Refer to [editing and] the Mita publication 1988 two pages of the 1-4th line per year "one particle by which what is still smaller than an ultrafine particle, i.e., an atom, is partly

constituted from 100 - numbers is usually called a cluster" (refer to the two-page writing of the 12-13th line).

[0050]Although a "ultrafine particle" refers to the particles which have the particle diameter of the range of 1 nm - several micrometers in this Description based on the above general ways of calling, especially if the particle diameter of the ultrafine particle for the growth start fields of a carbon nanotube is a grade which can enforce the method of this invention, it will not be limited.

[0051]The method of forming the surface portion which becomes a desired position from the above-mentioned material as a method of not using an ultrafine particle, with the lithography technology by drawing of visible light, ultraviolet rays, X-rays, an electron beam, etc. can be mentioned.

[0052]As a method of producing the projection structure which can use physical shape as a carbon nanotube growth start field or a growth core by change on the other hand to a base surface, The process used by the electron source of FE (Field Emission: field emission) and the process used for production of the probe of STM (Scanning Tunneling Microscope: scanning tunneling microscope) are mentioned. Slanting vacuum evaporation of the metal is carried out at this from on the hole of the resist which has an inverse tapered shape, The Spindt method which carries out the lift off of the portion of a hole, and the etching method which removes a mask after attaching the mask to the part which becomes a tip end part of a needle and performing side etching, It is a transfer method etc. which attach the mask to parts other than the portion which becomes a hole of a substrate, perform anisotropic etching, make a hole, consider it as a mold, form metal from on the, and remove a mold portion.

[0053]The typical structure of the carbon nanotube growth start field obtained by the above method is shown in drawing 3. Drawing 3 (a) - (c) is what expressed the state where the carbon nanotube growth start field 2 was formed on the base 1, as a typical sectional view, When drawing 3 (a) is formed using an ultrafine particle, drawing 3 (b) shows the case where drawing 3 (c) uses projection structure for the case where thin films, such as metal which carried out pattern NINGU, are used for predetermined dot form using a lithography technology (when an acute angle [peak]), respectively.

[0054]As a base which can be used for the method of this invention, various metal substrates, a Si wafer, quartz, glass, Ceramics Sub-Division, etc. are mentioned, and by the 1st and 2nd manufacturing methods of this invention, since a carbon nanotube can be directly grown up to be a base, it becomes possible to aim at large expansion of the use of a carbon nanotube.

[0055]As a growing method of the Carbon nanotube, with the 1st manufacturing method of this invention, it is carried out by generating the plasma which serves as a raw material by exchange glow discharge, and the method of carrying out the pyrolysis of the material gas, for example is preferably used by the 2nd manufacturing method. Hereafter, the example of representation about these methods is explained.

[0056]In the 1st manufacturing method of this invention, after forming a carbon nanotube growth start field beforehand on the surface of a base by the method mentioned above, this is arranged to the prescribed position in the reaction vessel which can adjust internal pressure.

[0057]After exhausting the inside of a reaction vessel and making it at decompression a 10^{-6} Pascal grade in the place which arrangement of the base ended, the gas containing the raw material for carbon introduction is continuously introduced in a reaction vessel. Although an introductory speed can be suitably chosen according to structure, a growth rate, etc. of a carbon nanotube which are considered as a request, For example, it is preferred to adjust the introductory system of material gas and the exhaust system of a reaction vessel, and to introduce material gas in a reaction vessel so that the pressure in a reaction vessel may serve as a range which is $10^{-2} - 10^4$ Pascal.

[0058]As a raw material for carbon introduction introduced in a reaction vessel, it is a compound containing carbon, and what can be introduced in the state of gas into a reaction vessel is available. For example, methane, ethane, propane, butane which consist only of carbon and hydrogen, Hydrocarbon, such as pentane, hexane, ethylene, acetylene, benzene, toluene, and cyclohexane, benzonitrile, acetone, ethyl alcohol, methyl alcohol, carbon monoxide containing

other elements, etc. are mentioned. Although a raw material desirable also in these changes a little with a presentation and growing temperature of the kind of base, an ultrafine particle, etc., or pressures, in the direction of the raw material which consists of carbon and hydrogen, an impurity does not enter easily. these raw materials -- although it is possible, it is more desirable to mix and use hydrogen, helium, etc. These mixture ratio can be chosen according to the growth rate etc. which are considered as a request.

[0059]In the place where the introductory state into the reaction vessel of material gas is maintained, exchange glow discharge is caused, plasma is generated, and growth of a carbon nanotube is made to start from the carbon nanotube growth start field beforehand established in the base surface. As exchange glow discharge, it is preferred to use high frequency (RF) and microwave. In this case, it is good also as composition which the base may be making the electrode serve a double purpose, and is installed into plasma apart from an electrode, of course.

[0060]A carbon nanotube may show the tendency to grow up in the direction of the current induced in plasma. Microwave is used for a power supply, using this positively, plasma is generated in the cavity resonator of microwave, and growth which controlled directivity by growing up a carbon nanotube in the induction direction of the current in a cavity resonator can be performed. Under the present circumstances, as a cavity resonator which can be used, a coaxial resonator, half-coaxial resonator, circular cavity resonator, and rectangular cavity resonator, a doughnut form cavity resonator, a concave cavity resonator, etc. are available. The direction of the current to induce changes with modes etc. which are set up in the case of the shape of a cavity resonator, or use, and can be chosen according to a desired growth direction.

[0061]For example, in the TE_{011} mode of a circular cavity resonator, as shown in drawing 4 (a), current is a direction in alignment with the circumference centering on a cylindrical axis, and in the TE_{111} mode of a circular cavity resonator, drawing 4 (b) As shown, current serves as a direction vertical to a cylindrical axis. Even if it arranges a base so that a wall may be accompanied, even if it installs in the space of a circular cavity resonator, it is not cared about. Although the causal relationship of the direction of current induction and the growth direction of a carbon nanotube is not clear, complex causes, like that the conductivity of the shaft orientations of a carbon nanotube is large and it is [that ion, such as C^+ , is concerned with growth or] easy to concentrate an electric field at the tip of a tube can be considered.

[0062]Base temperature can be chosen from the range of 400-900 **, for example, and the optimal temperature is good to set up according to the presentation of a type of gas, gas pressure, and a growth start field, etc.

[0063]An example of the device using microwave as exchange glow discharge is shown in drawing 5. As for 11, the microwave introducing window of quartz and 1 are bases the circular cavity resonator as a reaction vessel, and 12. Or 14 does not absorb a macro wave, as for the hardly absorbed base electrode holder and 15, an isolator and 17 are matching and a detector a microwave oscillator and 16. 18 is a gas feed system and 19 is an exhaust system which consists of a rotary pump and a turbine pump. In addition, although not illustrated, the temperature monitor of a waveguide and a base, a vacuum meter and its monitor, a pressure control valve, gas flowmeter, etc. are installed. It enables it to have adjusted matching with the screw within the circular cavity resonator.

[0064]In this device, after installing the base 1 in the base electrode holder 14 first, the inside of the reaction vessel 11 is exhausted to a predetermined pressure, for example, a 10^{-6} Pascal grade. The gas for dilution or growth promotion (for example, helium, hydrogen gas, etc.) is introduced in a reaction vessel material gas (for example, ethylene) and if needed after that. Microwave is oscillated in the stage which adjusted the pressure of each gas within the reaction vessel 11 after introduction to the predetermined value. The pressure in the reaction vessel 11 at this time can be chosen from the range of $10^{-2} - 10^4$ Pascal, for example. The pressure in a reaction vessel can be adjusted with the flow of gas, and the displacement of an exhaust system. Matching is adjusted here, plasma is generated in the reaction vessel 11, predetermined time

maintenance is carried out, and a carbon nanotube is grown up. And the oscillation of microwave is ended, plasma is stopped, after intercepting gas supply, a vacuum draw is carried out, and after carrying out nitrogen leak, the base 1 is taken out in the atmosphere.

[0065] On the other hand, it is possible to generate the exchange glow discharge considered as a request as an electrode for high frequency generating, in performing exchange glow discharge as high frequency, and it is [that there is especially no restriction] available if growth of a carbon nanotube is not barred. In that case, the construction material and structure of a base can be chosen and used so that the field of a base which has arranged the carbon nanotube growth start field at least may serve as an electrode. Although it depends for inter electrode distance on gas, a pressure, etc. to be used, it is several centimeters or less and it is preferred to consider it as the interval which can be discharged. As for the field intensity of the average impressed to inter-electrode, in order to arrange the growth direction of a carbon nanotube in the specific direction, it is effective that they are 50 or more V/cm. Although the maximum of this average field intensity can be set up according to electrode structure, a type of gas, gas pressure, etc., it can be made into about 10 kV/cm, for example.

[0066] The causal relationship of the direction of an electric field and the growth direction of a carbon nanotube is not clear as mentioned above, but. Also when using high frequency, complex causes, like that the conductivity of the shaft orientations of a carbon nanotube is large and it is [that ion, such as C^+ is concerned with growth or] easy to concentrate an electric field at the tip of a tube can be considered.

[0067] An example of a device which uses high frequency for drawing 6 and into which a carbon nanotube is grown up is shown. As for 21, in drawing 6, a counterelectrode and 1 are bases a reaction vessel and 22, 24 is a base electrode holder having the heater for heating of the base 1, and has a structure required to operate base 1 the very thing as an electrode. 25 is united with MATCHINNGUBOKKUSU by the RF power for glow discharge generating. 26 is a gas feed system and an exhaust system which 27 becomes from a rotary pump and a turbine pump. Although not illustrated, the temperature monitor of a base, a vacuum meter and its monitor, a pressure control valve, gas flowmeter, etc. are installed. It enables it to have adjusted an inter-electrode distance to variable in the range up to several millimeters - 100 mm according to the kind of gas, the pressure, and supplied power to introduce. The counterelectrode 22 and the base electrode holder 24 are made the product made from carbon, for example in order to avoid mixing of the impurity by sputtering.

[0068] Manufacture of the carbon nanotube in this device can be performed as follows, for example. First, after setting the base 1 to the base electrode holder 24 in the reaction vessel 21 and exhausting the inside of the reaction vessel 21 to a predetermined pressure according to the exhaust system 27 (to for example, 10^{-6} Pascal), The base electrode holder 24 is heated at 600 **, and hydrogen and inactive gas (helium etc.) are introduced material gas (for example, acetylene) and if needed. Although the total pressure power in the reaction vessel 21 after a gas introduction start and the partial pressure of material gas are chosen according to the reaction velocity etc. which are considered as a request, the total pressure power can be 500 pascals. The pressure in a reaction vessel can be adjusted with the flow of gas, and the displacement in an exhaust line.

[0069] In the place produced by stabilizing a predetermined pressure in the reaction vessel 21, RF power is impressed to inter-electrode, plasma is generated, and formation is performed for the carbon nanotube on the base 1. After ending voltage impressing, stopping plasma, after maintaining this state predetermined time, intercepting gas supply, carrying out evacuation of the inside of the reaction vessel 21 and making temperature of the base 1 into a room temperature, nitrogen leak is carried out and the base 1 is taken out in the atmosphere.

[0070] According to the method of this invention explained above, it has several nanometers - a submicron diameter, and the carbon nanotube of the length of 10 nm of long numbers - 10 micrometers of numbers can be obtained. And since the one side [of a tube], i.e., base, side has already combined with the base, it is convenient for especially application that joins and uses only one side of nanotubes, such as probes, such as field electron emission and STM, and a

vibrator of a micromachine. It can apply, also when, joining both-sides junction and two or more electrodes, of course. It is available also as refining of base surfaces, such as a surface treatment, for example, a surface inactivation process, and high intensity-ized processing.

[0071]Next, the 2nd manufacturing method of this invention is explained. An example of the 2nd method of this invention is shown in drawing 7. In this method, first, as shown in drawing 7 (a) and (b), the fine-pores formative layer 1a is formed in the layer part of the base 1. When the layer part of a base itself consists of material in which fine-pores formation is possible, the surface can be used as the fine-pores formative layer, using a base as it is. Next, as shown in drawing 7 (c), the fine pores 3 are formed in the fine-pores formative layer 1a of a base surface. In this way, as shown [the pars basilaris ossis occipitalis of the formed fine pores 3] in drawing 7 (d), after arranging the growth core 2, the carbon nanotube 4 is grown up by making this growth core 2 into the starting point (refer to drawing 7 (e)).

[0072]As fine pores in this method, the fine pores formed, for example into an anodization alumina layer can be used as a desirable thing. Formation of this anodization alumina layer can be carried out in accordance with the method etc. which were indicated by the page 57 of a solid physics May, 1996 item in Masuda, for example.

[0073]for example, -- impressing voltage to inter-electrode [these], since electrolytic polishing of the surface of the Al layer of a base surface is carried out, this is dipped in the acid aqueous solution (for example, 3M oxalic acid solution) of concentration suitable as the anode with the negative pole and the temperature of a solution is stabilized to a temperature required for anodization, for example, 17 **, -- predetermined time maintenance -- it carries out. such processing -- a film -- being vertical (thickness direction) -- and the oxide film on anode which has fine pores almost detailed to regular intervals can be obtained. The diameter of these fine pores is about 5-200 nm, and that path and depth can be controlled by concentration, temperature, impressed electromotive force, time, etc. of a solution. There is also an advantage of making it possible to perform efficiently fine-pores formation by anodization of this aluminum layer by electrolytic deposition processing in the aqueous acids containing the ion of the metal which can form a growth core for formation of a subsequent growth core.

[0074]The thickness of the Al layer as the fine-pores formative layer can be set up according to a size, the depth, etc. of fine pores which are obtained in the anodized layer, for example, can be 0.1-10 micrometers. When providing an Al layer on a substrate, methods, such as vacuum deposition and sputtering, can be used.

[0075]The method of heating a base in the atmosphere of material gas (dilution gas and growth promotion gas are included if needed), for example can be conveniently used for growth of the carbon nanotube in this method. As material gas, the gas of the compound containing the carbon previously illustrated in explanation of the 1st manufacturing method of this invention can be used. As growth promotion gas, what has a promotion operation of growth can be chosen and used according to the presentation of the kind of material gas, reaction temperature, and a growth core, etc., and hydrogen can be mentioned as such a thing. Dilution gas is effective when easing the toxicity and explosivity of the case where growth is too quick, and material gas, and it can choose and use what has such an operation according to the presentation of the kind of material gas, reaction temperature, and a growth core, etc. Inactive gas, such as argon and helium, can be mentioned as this dilution gas.

[0076]An example of a device into which such a carbon nanotube is grown up is shown in drawing 8. This device has the composition which the infrared lamp 37 for heating the gas introducing pipes 34 and 35, the flueing line 36, and the base 1 to the reaction vessel 31, the collection mirror 38, and the base electrode-holder 33 grade for base installation have been arranged, and has arranged **. The base electrode holder 33 consists of an infrared absorption board, and generates heat in the exposure of the infrared rays from the infrared lamp 37 there, and the base 1 installed in the base electrode holder 33 can be heated now. The gas introducing pipe 34 is a pipe which introduces material gas, such as ethylene, and it is preferred to be arranged so that the material gas concentration in the base 32 neighborhood may become uniform. The gas introducing pipe 35 is a pipe which introduces dilution gas, such as reaction promoting gas, such as hydrogen, and helium, etc., and it is useful also for prevention of an

infrared rays transmission window blooming cloudy with decomposition of material gas. It is connected to a turbo-molecular pump or a rotary pump, and the flueing line 36 can exhaust the inside of a reaction vessel now. The infrared rays from the infrared lamp 33 are collected by the collection mirror 38, and it is efficiently irradiated with them by the base 1. Although the graphic display is omitted, the thermo couple etc. which measure the temperature of the vacuum gauge which monitors the pressure in a container, or a base are incorporated, and the pressure and base temperature in a container are controlled using these. The heating method of a base is not limited to the illustrated example, but can be changed according to requests, such as an electric furnace type thing which heats the whole reaction vessel.

[0077]Manufacture of the carbon nanotube in this device, First, install the base which has fine pores in the surface as the base 32, and the inside of the reaction vessel 32 is exhausted from the exhaust line 36, In the stage which introduced growth promotion gas or dilution gas by the predetermined flow from the gas introducing pipe 35 if needed, and maintained the inside of the reaction vessel 32 to the predetermined pressure, the infrared lamp 33 is turned on and temperature up of the temperature of the base 1 is carried out to a predetermined temperature. A carbon nanotube is grown up from the growth core which is in the fine pores which introduce material gas by a predetermined flow from the gas introducing pipe 34, and are shown in the surface of the base 32 in the place in which the temperature (for example, 700 **) of the base 32 was stabilized at the pars basilaris ossis occipitalis. As for the pressure in the reaction vessel 32 at this time, it is preferred to consider it as the range of $10^0 - 10^5$ Pascal. The pressure in a reaction vessel can be adjusted with the flow of gas, and the displacement in an exhaust line.

[0078]After erasing an infrared lamp, intercepting supply of gas in the place where the growing degrees considered as a request were obtained and making base temperature into a room temperature, nitrogen leak is carried out and the base 1 is taken out in the atmosphere.

[0079]The carbon nanotube obtained becomes that in which it became a base perpendicularly reflecting the shape of fine pores, and the interval also reflected distribution of fine pores. It depends for the path of a carbon nanotube on the path of fine pores, or the path of a growth core mostly. Although the example of drawing 7 explained the case where the fine-pores formative layer 1a was used on the base 1a providing it, the example which uses the surface of the base 1 as the fine-pores formative layer 1a as it is is shown in drawing 9.

[0080]The growing degrees of a carbon nanotube can be changed into the state where growth stopped in the middle of in fine pores as shown in the state where fine pores were overflowed as it was controllable, for example, was shown in drawing 7 (e) with the concentration within growth (reaction) time and the reaction vessel of material gas, etc., or drawing 9 (e). In growth to the fine-pores middle shown in drawing 9 (e), an electrode can be provided in the surface of the layer which has fine pores with the vacuum deposition of oblique incidence, etc.

[0081]The carbon nanotube obtained by this method has several nanometers - a submicron diameter, and length becomes several 10 nm - 10 micrometers of numbers. Since the shape of fine pores can be reflected, the interval of a carbon nanotube can be controlled and a growth direction can also be made vertical to a base. Since the one side [of a tube], i.e., base, side has already combined with the base, it is convenient for especially application that joins and uses only one side of carbon nanotubes, such as probes, such as field electron emission and STM, and a vibrator of a micromachine. It can apply, also when, joining both-sides junction and two or more electrodes, of course. It is available also as refining of base surfaces, such as a surface treatment, for example, a surface inactivation process, and high intensity-ized processing.

[0082]Next, other examples in the 2nd manufacturing method of this invention are explained. In this method, the mask which provided the fine pores which have a function as a guide which regulates the growth direction of a carbon nanotube is used. It may carry out, before the installation to the base surface of a mask, and it carries out after installation, and the growth core arranged at the fine-pores pars basilaris ossis occipitalis in this method is nearby. The former example is shown in drawing 10. In this method, the growth core 2 is first formed on the base 1, having also stated previously as this growth core -- although -- although it can use, an ultrafine particle and the ultrafine particle which has the particle diameter of several nanometers

— several nanometers especially are especially preferred. When using an ultra-fine particle as a growth core, after vapor-depositing the method and the metal super-thin film which make the ultrafine particle created with gas evaporation etc. adhere to a base surface, it can create by annealing at 300–1000 °C in reducing atmosphere.

[0083]The mask 5 which has the fine pores 3 which guide growth of a carbon nanotube is installed in the field in which the growth core 2 of the base 1 was formed here. The temporary stop of the mask 5 is carried out by adhesion etc. if needed, and it is laid in the predetermined side of the base 1. If it has the detailed breakthrough 3 available as a guide as this mask 5, it will not matter, but a majority of fine pores whose paths (diameter) are 1–1000 nm can use preferably the mask arranged at intervals of several or more times of a path, and the degree of identification or a path. For formation of this mask 5, the method by anodization of the aluminum described previously obtains by using for it suitably. Namely, in formation of this mask, fine pores can be obtained in the oxide film on anode formed by anodization of an aluminum plate, A chemical or physical means removes the portion which consists of aluminum of a ground from there, and the alumina layer which forms the pars basilaris ossis occipitalis of fine pores is further removed by methods, such as etching.

[0084]Besides an anode oxidation method, The rack etching method (for example, described in detail by Revies of Modern Physics and Vol.55.No.4 (1983) by B.E.Fisher and others) which obtains fine pores by etching the track of a high energy particle selectively, Of course, it does not matter even if it uses the lithography method using semiconductor manufacturing technology, etc. However, anodization of aluminum is excellent if a manufacturing cost, the controllability of the interval of fine pores, etc. are taken into consideration.

[0085]By laying such a mask 5 in the field which has arranged the growth core 2 of the base 1, arranging in the reaction vessel for growing up a carbon nanotube, and performing predetermined processing. A carbon nanotube can be grown up by considering the fine pores 3 as a guide from the growth core 2 located in the pars basilaris ossis occipitalis of the fine pores 3 which the mask 5 has. The method using the device which could use various methods, for example, was explained by drawing 8 can be used for growth of this carbon nanotube. If the mask 5 is removed after growth, as shown in a figure, the base 1 and the perpendicularly grown-up carbon nanotube 4 will be obtained reflecting the fine pores 3 of the mask 5.

[0086]Next, the example is shown in drawing 11 about how to form a growth core after installation of a mask. By this method, first, on the base 1, the temporary stop of the mask 5 is carried out, and it is installed with adhesives etc. if needed. If the base 1 of there lever is installed for example, in a vacuum evaporator and nickel, Fe, about 1–10 nm of Co(es), etc. are formed with a resistance heating method, a state like drawing 11 (b) can be acquired. Here, since the metal vapor-deposited by fine-pores 3 pars basilaris ossis occipitalis has become particle-like, it can use this as the growth core 2. It is also effective to collect a growth core to smaller floc, or to crystallize by the thing which anneal the base 1 at 300–1000 °C in a vacuum or the mixed gas of hydrogen and inactive gas here and to do, so that the crystal face of a base may be reflected.

[0087]By growing up a carbon nanotube like the above-mentioned example in this state, the carbon nanotube 4 of the directivity guided to the fine pores 3 which the mask 5 has, and an arrangement state can be obtained. In this case, if a carbon nanotube is grown up where the metal thin film 6 on the mask 5 is left as it was, the carbon film 7 will grow on the metal thin film 6. that is, **** [the carbon nanotube from there] since the metal thin film 6 on the mask 5 forms the continuous tunic and does not form the growth core or growing region of a carbon nanotube -- there is nothing.

[0088]If the mask 5 is removed after growth, the base 1 and the perpendicularly grown-up carbon nanotube 4 will be obtained like drawing 11 (d) reflecting the fine pores 3 of the mask 5. In this method, since a growth core can be certainly arranged by each fine pores, the number of prevention or such fine pores can be effectively reduced for the fine pores in which a carbon nanotube is not formed arising substantially.

[0089]The carbon nanotube obtained by this method has several nanometers — a submicron diameter, and length becomes several 10 nm — 10 micrometers of numbers. Since the shape of

fine pores can be reflected, the interval of a carbon nanotube can be controlled and a growth direction can also be made vertical to a base. Since the one side [of a tube], i.e., base, side has already combined with the base, it is convenient for especially application that joins and uses only one side of carbon nanotubes, such as probes, such as field electron emission and STM, and a vibrator of a micromachine. It can apply, also when, joining both-sides junction and two or more electrodes, of course. It is available also as refining of base surfaces, such as a surface treatment, for example, a surface inactivation process, and high intensity-ized processing.

[0090]

[Example] It lists to below according to working example etc., and this invention is described in more detail.

working example 1 -- first the ultrafine particle of about 20 nm in diameter a FeNi alloy ($\text{Fe}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}$) to the predetermined side of a quartz substrate, Heat-treatment was made to distribute so that it may become a 1-micrometer angle with the dispersion state of about ten - numbers partly, it installed in the prescribed position on the electrode holder 14 of the device of the structure shown in drawing 5, and the inside of the reaction vessel 11 was exhausted according to the exhaust system 19 to 10^{-6} Pascal. Next, the temperature of the substrate was 500 **, ethylene, gaseous helium, and hydrogen gas were introduced from the gas feed system 18, and the partial pressure of 1 pascal and hydrogen was the partial pressure of 10 pascals and ethylene 10 pascals for the total pressure power of these gases. Microwave (200W) was oscillated from the microwave oscillator in this state, matching was adjusted, plasma was generated in the reaction vessel 11, and it held for 30 minutes. And the oscillation of microwave was ended, plasma was stopped, after intercepting gas supply, vacuum suction was carried out according to the exhaust system 19, and after carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere. The place which observed the surface of the taken-out quartz substrate in FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: field emission scanning electron microscope), The carbon nanotube of ten diameter as shown in the drawing 12 figure (a) in the case where installed the substrate in the center of a cavity resonator and the ultrafine particle dispersion surface is installed in the current induction direction and a perpendicular direction - 100 nm of numbers is growing perpendicularly a little from the substrate, after one side of a tube has joined to the substrate face, In the case where the ultrafine particle dispersion surface of a substrate is installed in the current induction direction and a parallel direction in a cavity resonator, as shown in drawing 12 (b), the carbon nanotube was growing to a substrate in general in parallel. It was little when it compared with growth of the carbon nanotube, although deposition of some amorphous carbon was looked at by quartz of the substrate.

[0091] On the surface of working example 2 quartz substrate, what about ten - numbers distributed partly the ultrafine particle which consists of any one sort in nickel, Fe, Co, FeNi ($\text{Fe}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}$), NiCo ($\text{nickel}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$), Au, and Ag on a 1-micrometer square as for was prepared as a base. Next, these substrates were used separately and the carbon nanotube by the device of drawing 5 was manufactured. That is, the substrate which gave the ultrafine particle beforehand was installed in electrode-holder top 14 of the device shown in drawing 5. And after exhausting the reaction vessel 11 to 10^{-6} Pascal, the electrode holder 14 was heated at 600 **, and the mixed gas which mixed hydrogen with helium was introduced into the benzene which is material gas. As for the total pressure power after introduction, the partial pressure of benzene made the partial pressure of 0.1 pascal and hydrogen 1 pascal as 10 pascals. And microwave (200W) was oscillated from the microwave oscillator 15, matching was adjusted, plasma was generated in the reaction vessel 11, and it held for 60 minutes. And the oscillation of microwave was ended, plasma was stopped, after intercepting gas supply, vacuum suction was carried out according to the exhaust system 19, and after carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere. When the surface of the taken-out quartz substrate was observed by FE-SEM, on the quartz substrate which distributed the ultrafine particle of nickel, Fe, Co, FeNi, and NiCo, the carbon nanotube of ten diameter as shown in drawing 12 (a) - 100 nm of numbers was growing perpendicularly a little from the substrate face. Although deposition of some amorphous carbon was looked at by the quartz substrate at this time, it was little when

compared with growth of the carbon nanotube. When the particles which consist of particles which consist of Au(s), or Ag on the other hand were used, although deposition of some amorphous carbon was seen, most growth of the carbon nanotube was not accepted.

[0092]Working example which produced the growth portion of the carbon nanotube using working example 3, next a lithography technology, etc. is described.

[0093]First, the following three sorts of substrates were prepared.

(1) Ti was thinly formed on the quartz substrate (20 nm of thickness), and also Pt was formed by the sputtering technique (40 nm of thickness). Furthermore, nickel of 10-nm thickness was formed on it, and this Ni thin film layer was processed into the dot form (the interval of each dot: about 10 times of a dot diameter) of about 50 nm – a 10-micrometer angle by the electron-beam lithography method and the general exposing method.

(2) The dot (the interval of each dot: about 10 times of a dot diameter) of the carbon of 10 nm of number angle was formed in the surface of the quartz substrate in which Pt membrane (40 nm of thickness) was formed, by applying an electron beam to some substrates in SEM of atmosphere with some carbon sauce (CH_4 or oil).

(3) Formed the Ni film of about 10-nm thickness on the quartz substrate, heated this at 1000 ** in the vacuum, the Ni film was made to condense, and it was made to change in the shape of an ultrafine particle.

[0094]In this way, after installing the obtained substrate in the electrode holder 24 of the device separately shown in drawing 6, respectively and exhausting the inside of the reaction vessel 21 to 10^{-6} Pascal by the exhaust system 27, the electrode holder 24 was heated at 300 **, and, in addition to acetylene which is material gas, helium and hydrogen were introduced from the gas feed system 26. The gas pressure in the reaction vessel 21 was adjusted so that it might become [power / total pressure] 40 pascals about the partial pressure of 5 pascals and helium in the partial pressure of 50 pascals and acetylene, FR electric power (300W) was impressed between the substrate 1 and the counterelectrode 22, plasma was generated, and it held for 30 minutes. Inter electrode distance was adjusted to 20 mm. After having ended voltage impressing after ending reaction, stopping plasma, intercepting gas supply, carrying out evacuation and making the substrate into the room temperature, nitrogen leak was carried out and it took out in the atmosphere.

[0095]When the surface of the taken-out quartz substrate was observed by FE-SEM, also in any of three sorts of above-mentioned substrates, the carbon nanotube of ten diameter as shown in drawing 12 (a) – 100 nm of numbers was growing perpendicularly a little from the substrate.

Although deposition of some amorphous carbon was looked at by other portions of the substrate at this time, it was little when compared with growth of the carbon nanotube.

[0096]Working example which produced the needlelike growth portion using working example 4, next a lithography technology, etc. is described.

[0097]First, Ti was thinly formed on the quartz substrate (20 nm of thickness), and also Pt was formed by the sputtering technique (40 nm of thickness). Resist (trade name: RD2000; Hitachi Chemical Co., Ltd.) was applied on it, and the hole which has an inverse tapered shape several micrometers in diameter by the usual lithography method for patterning of a metal thin film was made. Co was formed by the oblique incidence method from besides, and Co projection structure of conical shape as shown in drawing 3 (c) was produced to the substrate face by removing resist after that.

[0098]After installing in the electrode holder 24 of the device shown in drawing 6 by using this substrate as the substrate 1 and exhausting the inside of the reaction vessel 21 to 10^{-6} Pascal by the exhaust system 27, the electrode holder 24 was heated at 600 **, and the benzene and hydrogen which are material gas were introduced from the gas feed system 26. The gas pressure in the reaction vessel 21 was adjusted so that it might become 0.5 pascal about the partial pressure of 5 pascals and benzene in total pressure power, FR electric power (300W) was impressed between the substrate 1 and the counterelectrode 22, plasma was generated, and it held for 60 minutes. Inter electrode distance was adjusted to 20 mm. After having ended voltage impressing after ending reaction, stopping plasma, intercepting gas supply, carrying out

evacuation and making the substrate into the room temperature, nitrogen leak was carried out and it took out in the atmosphere.

[0099]When the surface of the taken-out quartz substrate was observed by FE-SEM, a with a number [as shown in drawing 12 (a)] of diameters carbon nanotube [100-nm] was growing almost vertically from the substrate. Although deposition of some amorphous carbon was seen on the substrate Pt film at this time, it was little when compared with growth of the carbon nanotube.

[0100]The carbon nanotube was produced using various gas with the device of the same drawing 5 as working example 5, next working example 1.

[0101]The ultrafine particle of FeNi was partly scattered to a 1-micrometer angle by about ten - numbers on the substrate of quartz like working example 1, and it installed on the electrode holder 14 of the device shown in drawing 5. And after exhausting a reaction vessel to 10^{-6} Pascal, A which is material gas, and the other gas B were introduced. Total pressure power after introduction was made into $10^{-2} - 10^4$ Pascal, and the partial pressure of the gas A was made into 1 to 10% of total pressure power. The kind and combination of the gas A and the gas B are as being shown in the following table 1.

[0102]

[Table 1]

表 1

原料ガス No.	ガスA	ガスB
1	アセトン	アルゴン
2	エタノール	ネオン
3	ベンゾニトリル	窒素
4	メタン	なし
6	エタン	水素
6	エチレン	水素
7	アセチレン	水素+ヘリウム (混合分圧、 H ₂ : He=1 : 10)
8	ベンゼン	水素
9	シクロヘキサン	ヘリウム
10	ヘキサン	水素

In the place which reached the predetermined pressure, microwave (200W) was oscillated, matching was adjusted, plasma was generated in the reaction vessel 11, and it held for 30 minutes. Substrate temperature was 600 **. And the oscillation of microwave was ended, plasma was stopped, after intercepting gas supply, vacuum suction was carried out according to the exhaust system 19, and after carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the

atmosphere. The surface of the taken-out quartz substrate was observed by FE-SEM. As a result, although the carbon nanotube of ten diameter as shown in drawing 12 (a) - 100 nm of numbers had grown to be a substrate by every above-mentioned gas, In material gas No.5 - 10, the carbon nanotube was especially thin, the network structure parallel to an axis was acquired finely, and there was little deposition of the amorphous carbon on a quartz substrate.

[0103]After using as the anode an aluminum plate with a thickness of 0.5 mm which carried out electrolytic polishing of the working example 6 (creation of fine pores) surface, dipping in 3M oxalic acid solution with the negative pole and making 17 ** stabilize a solution, the voltage of 40V was impressed, it held for 10 hours, and the oxide film on anode was made to form. Next, this board was dipped in the solution containing 6% of the weight of phosphoric acid, and 1.8% of the weight of chromic acid for 14 hours, and the oxide film on anode (alumina layer) formed once was removed. Then, after dipping this board in 3M oxalic acid solution with the negative pole again, making 17 ** stabilize a solution, impressing the voltage of 40V and holding for 5 minutes, it took out from liquid, and washed and the substrate which has fine pores on the surface was obtained.

(Production of a growth core) The substrate which has on the surface the fine pores obtained by the above-mentioned operation was dipped for CoSO_4 and $7\text{H}_2\text{O}$ with the leaden

counterelectrode in the electrodeposited service-water solution which contains 5 % of the weight and H_3BO_3 2% of the weight, and the volts alternating current of 50 Hz and 15V was impressed for 1 minute. As a result, the ultrafine particle of Co deposited at the pars basilaris ossis occipitalis of the fine pores provided in the substrate. The path of this ultrafine particle was several 10 nm.

(Growth of a carbon nanotube) The substrate which has on the surface fine pores by which Co ultrafine particle has been arranged at the pars basilaris ossis occipitalis obtained by the above-mentioned operation, After installing in the prescribed position of the electrode holder 33 of the device shown in drawing 8 and exhausting the inside of the reaction vessel 31 in the exhaust line 36, the hydrogen gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 35 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 500 pascals. And the infrared lamp 37 was ****ed and substrate temperature was 600 **. After temperature was stabilized, the ethylene diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 34 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 1000 pascals, and was held for 20 minutes. And after erasing the infrared lamp and intercepting supply of the gas from the gas introducing pipes 34 and 35, exhaust air was continued, and after making substrate temperature into the room temperature and carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere.

[0104]When the surface of the taken-out substrate was observed by FE-SEM, as typically shown in drawing 7 (e), the carbon nanotube was growing towards the outside of fine pores from the inside of the fine pores of a substrate face. At this time, the diameter of a carbon nanotube is several 10 nm, and where one end is joined to the pars basilaris ossis occipitalis in substrate fine pores, it grew in the direction vertical to the thickness direction of a substrate along with fine pores. That is, the film of the carbon nanotube of the structure where the carbon nanotube of a large number which were perpendicularly equal in uniform shape is located at the interval corresponding to the arrangement state of fine pores was obtained reflecting the shape of a growth core or fine pores.

[0105]After forming fine pores in the aluminum plate as a substrate by anodization like working example 7 working example 6, the substrate which has arranged the growth core which consists of material which uses the electrodeposited service-water solution of the following presentations separately, respectively, and is different at the pars basilaris ossis occipitalis of fine pores was prepared five sorts. The formation conditions of a growth core are the same as that of working example 6, except that the presentations of an electrodeposited service-water solution differ. Solution No.1. (Growth core Fe particles formed) : FeSO_4 and $7\text{H}_2\text{O}$ 5 % of the weight H_3BO_3 2 % of the weight solution No.2(growth core Co particles formed): $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5 % of the weight

H_3BO_3 2 % of the weight solution No.3. (Growth core nickel particulates formed) : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 % of the weight H_3BO_3 2 % of the weight solution No.4(growth core FeNi particles formed): $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 % of the weight $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2 % of the weight H_3BO_3 2 % of the weight solution No.5(growth core Sn particles formed): SnSO_4 . The substrate with which the construction material of the growth core beyond 5 % of the weight H_3BO_3 2 % of the weight differs was installed in the prescribed position of the electrode holder 33 of the device separately shown in drawing 8, and the carbon nanotube was grown up on condition of the following. That is, after exhausting the inside of the reaction vessel 31 in the exhaust line 36, the hydrogen gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 35 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 500 pascals. And the infrared lamp 37 was ***** and substrate temperature was set as a predetermined temperature within the limits of 400–600 **. After temperature was stabilized, the acetylene gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 34 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 1000 pascals, and was held for 60 minutes. And after erasing the infrared lamp and intercepting supply of the gas from the gas introducing pipes 34 and 35, it exhausted, and after making substrate temperature into the room temperature and carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere, and the surface was observed by FE-SEM. As a result, when Fe, Co, nickel, or FeNi was used as a growth core, growth of the carbon nanotube was checked, but when Sn was used as a growth core, growth of the carbon nanotube was not observed. When a growth core was nickel, Co, or Fe, the good carbon nanotube was obtained rather than it was linear and thin.

[0106]Aluminum was formed by a thickness of 3 micrometers with the conventional method on the surface of Pt board with a working example 8 thickness of 0.5 mm, and the substrate was obtained. Next, fine pores were formed in the aluminum film of this substrate like working example 1. The growth core was made to form on the same conditions as working example 1 using the electrodeposited service-water solution which contains H_3BO_3 for NiSO_4 and $7\text{H}_2\text{O}$ 2% of the weight 5% of the weight. The diameter of the nickel particulates formed as a growth core was several 10 nm.

[0107]Next, after installing the substrate in the prescribed position of the electrode holder 33 of the device shown in drawing 8, the inside of the reaction vessel 31 was exhausted in the exhaust line 36, the hydrogen gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 35 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 500 pascals. And the infrared lamp 37 was ***** and substrate temperature was set as 500 **. After temperature was stabilized, the acetylene gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 34 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 1000 pascals, and was held for 20 minutes. And after erasing the infrared lamp and intercepting supply of the gas from the gas introducing pipes 34 and 35, it exhausted, and after making substrate temperature into the room temperature and carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere.

[0108]Next, this substrate was put into the evaporation apparatus, about 100 nm of aluminum was formed by oblique incidence by resistance heating, the surface electrode was formed, and the structure shown in drawing 9 (e) was acquired. Install this in a vacuum evaluation system, make a substrate a ground, and the surface electrode (at drawing 9 (e), it displays by 5) formed in the substrate face is used as a grid. The anode was provided in the part distant from the substrate upper part 10 mm, and where the voltage of 1 kV is impressed to an anode, when positive voltage was impressed to the grid, the good electron emission from the carbon nanotube of a substrate to an anode has been checked by 150V.

[0109]A thickness of 2.5 nm was made to vapor-deposit Fe with a resistance heating device using the Si wafer purified as working example 9 (formation of a growth core) substrate. When this was annealed for 3 minutes at 800 ** in the atmosphere of hydrogen 4 capacity % and helium 96 capacity %, the state where the ultrafine particle of Fe with a particle diameter of 5–100 nm was distributed quite with high density on the surface of the Si wafer was acquired.

(Production of a mask) After using as the anode the 0.5-mm-thick aluminum plate which carried out electrolytic polishing, dipping in 3M oxalic acid solution with the negative pole and making 17 ** stabilize a solution, the voltage of 40V was impressed and it held for 10 hours. In this way, dip in the solution containing 6% of the weight of phosphoric acid and 1.8% of the weight of the chromic acid which held the oxide film on anode once formed on the surface of the aluminum substrate at 60 ** for 14 hours, and it removes. After dipping in 3M oxalic acid solution with the negative pole again and making 17 ** stabilize a solution, the voltage of 40V was impressed and it held for 5 minutes. The oxide film on anode (alumina layer) which has fine pores in a substrate face by this operation was obtained.

[0110]Next, the portion which dips the base in which fine pores exist into saturation HgCl_2 solution, and consists of lower aluminum was exfoliated. And held for 1 hour in 5% of the weight of the phosphoric acid aqueous solution held at 30 more **, dissolved the fine-pores pars basilaris ossis occipitalis of the alumina layer, fine pores were made to penetrate, and the mask was obtained.

(Growth of a carbon nanotube) The mask of composition of having mentioned above on the surface which Fe ultrafine particle of the substrate obtained by the above-mentioned operation is distributing was carried, and the angle was fixed with a paste. After installing this in the prescribed position of the electrode holder 33 of the device shown in drawing 8 and exhausting the inside of the reaction vessel 31 in the exhaust line 36, the hydrogen gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 35 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 500 pascals. And the infrared lamp 37 was ****ed and substrate temperature was 700 **. After temperature was stabilized, the ethylene diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 34 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 1000 pascals, and was held for 20 minutes. And after erasing the infrared lamp and intercepting supply of the gas from the gas introducing pipes 34 and 35, it exhausted, and after making substrate temperature into the room temperature and carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere.

[0111]When the mask surface on the taken-out substrate was observed by FE-SEM, it was checked that the carbon nanotube is growing into mask fine pores. When the mask was removed and the substrate face was observed, a with a number of diameters carbon nanotube [10-nm] was growing perpendicularly from the growth core of the substrate, where one side of a tube is joined to a substrate. Growth of the carbon nanotube in the portion which is not equivalent to the fine-pores portion of the mask on a substrate was not seen. That is, the film which consists of a carbon nanotube of a large number arranged with the interval perpendicularly grown up and specified to the substrate reflecting the arrangement state of the fine pores in a mask in uniform shape was obtained.

[0112]The mask produced like working example 10 working example 9 was installed on the Si wafer, and the angle of the mask was fixed with a paste. And the substrate was put into the evaporation apparatus and about 5 nm of nickel was vapor-deposited at right angles to a wafer from the mask upper part by resistance heating. The thin film of nickel was formed in the mask upper surface by this operation, and the particle-like Ni film was formed in the fine-pores pars basilaris ossis occipitalis of a mask.

[0113]After installing this in the prescribed position of the electrode holder 33 of the device shown in drawing 8 and exhausting the inside of the reaction vessel 31 in the exhaust line 36, the hydrogen gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 35 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 500 pascals. And the infrared lamp 37 was ****ed and substrate temperature was 500 **. After temperature was stabilized, the acetylene gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 34 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 1000 pascals, and was held for 60 minutes. And after erasing the infrared lamp and intercepting supply of the gas from the gas introducing pipes 34 and 35, it exhausted, and after making substrate temperature into the room temperature and carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere.

[0114]When the mask surface on the taken-out substrate was observed by FE-SEM, it was checked that the carbon nanotube is growing into mask fine pores. Formation of the carbon film was observed on the surface of the mask. When the mask was removed, it was growing up in the vertical direction from nickel growth core which a with a number of diameters carbon nanotube [10-nm] formed in the substrate face where one side of a tube is joined to a substrate face. As compared with working example 9, there could be few omissions of growth of a carbon nanotube and were able to raise the utilization efficiency of fine pores further. This is considered because it becomes that it is [arrangement of the more uniform growth core into each fine pores] more possible to form a growth core after laying a mask on a substrate. That is, the film which consists of a carbon nanotube of a large number arranged with the interval perpendicularly grown up and specified to the substrate reflecting the arrangement state of the fine pores in a mask in uniform shape was obtained.

[0115]The mask produced like working example 11 working example 9 was installed on the Si wafer, and the angle of the mask was fixed with a paste. And the thin film which consists of construction material shown in Table 2 by RF sputtering technique to the field in which the mask of this substrate was laid was formed in thickness of 5 nm, and the substrate with which the construction material of a growth core differs was produced five sorts.

[0116]These substrates were used separately, respectively and the carbon nanotube by the following operations was grown up.

[0117]First, after installing the substrate with a mask in the prescribed position of the electrode holder 33 of the device shown in drawing 8 and exhausting the inside of the reaction vessel 31 in the exhaust line 36, the hydrogen gas diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 35 was introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 500 pascals. And the infrared lamp 37 was ***** and substrate temperature was made into a predetermined temperature of the range of 300-1200 **. After temperature was stabilized, ethylene and acetylene gas (the mixture ratio, 1:1) which were diluted with helium 10 times from the gas introducing pipe 34 were introduced by the flow of 50sccm, and the pressure in the reaction vessel 31 was 1000 pascals, and was held for 60 minutes. And after erasing the infrared lamp and intercepting supply of the gas from the gas introducing pipes 34 and 35, it exhausted, and after making substrate temperature into the room temperature and carrying out nitrogen leak, the substrate was taken out in the atmosphere.

[0118]When the mask surface on the taken-out substrate was observed by FE-SEM, the maximal growth temperature of the carbon nanotube in each growth core became as it is shown in Table 2. The result of having evaluated the characteristic of the carbon nanotube by the conditions that the thinner one is good in a straight line was also shown in Table 1. In the growth core which consists of nickel, Co, or Fe, the good carbon nanotube in low temperature was obtained so that it may understand from now on.

[0119]

[Table 2]

表 2

試料番号	成長核形成材料	最適成長温度 (℃)	特性
1	Fe	700	◎
2	Co	900	○
3	Ni	500	◎
4	FeNi (合金比、1 : 1)	500	○
5	Pt	1200	△

[0120]

[Effect of the Invention]According to the 1st manufacturing method of this invention, at a

comparatively low base temperature, a carbon nanotube can be directly formed in a base and it becomes possible to expand the width of selection of the construction material of a base. The characteristic is uniform and the directivity of growth becomes possible [manufacturing the carbon nanotube improved more].

[0121]According to the 2nd manufacturing method of this invention, a growth direction becomes possible [forming directly the carbon nanotube arranged in the predetermined direction on a base] in the uniform characteristic.

[0122]According to this invention, the unnecessary carbon nanotube of purification treatment can be provided. Since the carbon nanotube obtained by this invention is provided after the end has combined with the base, and it can moreover be formed by using a base as an electrode with the construction material in which a function is possible, it is available as an electronic functional material as it is in this.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-11917

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 Z

D 0 1 F 9/127

D 0 1 F 9/127

G 0 1 N 37/00

G 0 1 N 37/00

C

H 0 1 J 9/02

H 0 1 J 9/02

B

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平9-161292

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月18日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

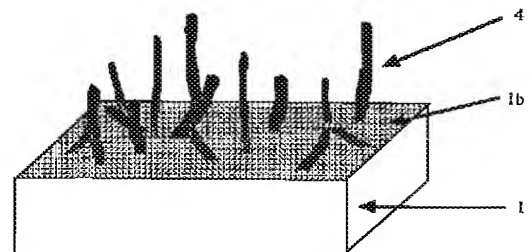
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製法

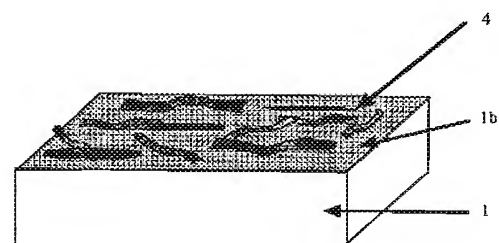
(57) 【要約】

【課題】 比較的低温で基体上に精製処理の必要のなく、特性や方向性が均一なカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供すること。

【解決手段】 基体の表面に予めカーボンナノチューブ成長開始領域を形成しておき、これを前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを反応容器内に導入し、更に反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることで基体上にカーボンナノチューブを形成するか、基体にその底部に成長核を配置した成長方向を規制する細孔を設けてカーボンナノチューブをこの細孔の底部の成長核から細孔内を成長させる。



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、

表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記交流グロー放電が高周波放電またはマイクロ波放電である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記基体のカーボンナノチューブ成長開始領域を、物理的形狀または化学的組成をその他の部分と変化させて形成した請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、金属超微粒子である請求項 1～3 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、Fe、Co 及び Ni のいずれかの金属を含有する請求項 3 または 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、突起構造からなる請求項 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 前記突起構造が針状構造からなる請求項 6 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料と水素ガスを含む混合物である請求項 1～7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料とヘリウムガスを含む混合物である請求項 1～7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 前記炭素導入用の原料が、炭素と水素からなる化合物のガスである請求項 1～9 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】 前記反応容器内の圧力が $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^4$ パスカルの範囲である請求項 1～10 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 12】 前記交流グロー放電がマイクロ波放電であり、かつ該マイクロ波の空洞共振器中でプラズマを発生させ、該空洞共振器中における電流の誘起方向にカーボンナノチューブを成長させる請求項 2～11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、

(a) 基体に、開口を介して外部と連通し、底部に成長核が配置された細孔を設ける工程と、

(b) 前記細孔の底部にある成長核を起点として、成長方向を該細孔により規制してカーボンナノチューブを成長させる工程と、を有することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】 前記基体が表面にアルミニウム層を有し、該基体の該アルミニウム層の陽極酸化処理により前記細孔が設けられる請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】 前記細孔としての貫通孔を有するマスクを基体表面に設置することで前記細孔を設ける請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 16】 予め成長核が配置された基体表面に前記マスクを設置する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】 基体表面に前記マスクを設置して前記細孔を設けた後に、該細孔の底部に成長核を形成する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 18】 前記成長核が、電着法により形成される請求項 13～17 に記載の製造方法。

【請求項 19】 前記成長核が Fe、Co 及び Ni からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 13～18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】 前記カーボンナノチューブの成長が、炭素含有ガスの熱分解により行われる請求項 13～19 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして広い範囲で、特に、電子放出材料、STM などの探針、マイクロマシン用細線、量子効果素子用の細線、バイオデバイスなどの機能材料として有効に利用可能なカーボンナノチューブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数 μm 以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から何種類もの製法が研究されてきている。そのなかで現在主流を占めているのは、PAN 系やピッチ系の原料から作製する製法である。この製法の概略は、PAN 繊維や等方性ピッチ、メソフェーズピッチから紡糸した原料を不融化、耐炭化し、 $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ で炭素化後、 $1500 \sim 3000^\circ\text{C}$ で高温処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率など機械的特性に優れ且つ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材などに複合材料としても利用されている。

【0003】 これとは別に近年発見されたカーボンナノチューブは直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の太さのチューブ状の材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目の面がチューブの軸に平行になって管を形成したものである。さらにこの管は多重になることもある。このカーボンナノチュ

ープはカーボンでできた六角網目の繋り方やチューブの太さにより金属的になったり半導体的になることが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。

【0004】これらの炭素系の繊維材料の一般的な製造方法の概略をまとめると以下のとおりである。

(1) カーボンファイバーについて

カーボンファイバーには多くの種類のもが存在し、合成されるファイバーの構造は合成方法やその条件により大きく変化することが知られているので、その用途などにより合成方法が選択されている。詳細は稲垣道夫著「ニューカーボン材料」(技術堂出版)等に記述されている。

【0005】以下に主だった3種類の合成方法について簡単に説明する。

①PAN系カーボンファイバー

原料にポリアクリロニトリルを用いて前駆体の紡糸、その不融化处理、高温処理の3つの主なプロセスを経て合成される。不融化处理、高温処理では環化と酸素による脱水素化、さらに炭素六角網目形成をともなう脱炭化水素化が行われる。また、プロセスの途中でファイバーに延伸操作を加えることにより炭素六角網目がファイバーの軸方向に配列するようになり、特性が著しく向上することが知られている。こうして得られるPAN系カーボンファイバーには汎用(General Purpose, GP)グレード、および高強度(High Tensile Strength, HT)タイプがある。

②ピッチ系カーボンファイバー

ピッチ系カーボンファイバーには等方性ピッチからつくられる等方性ピッチ系炭素繊維と光学的に異方性を示すメソフェーズ系ピッチ系炭素繊維の主に2種類に分けられる。製造プロセスは上記のPAN系カーボンファイバーに類似しており、紡糸、不融化处理、高温処理による炭素化からなっている。

【0006】メソフェーズ系ピッチ系炭素繊維はPAN系カーボンファイバーの場合のような延伸操作を加えなくても軸方向の良好な配列が得られ、繊維断面の組織も放射状(ラジアル)、ランダム、同軸円筒状(オニオン)などがピッチの粘度で制御できる。メソフェーズ系ピッチ系炭素繊維は高弾性率(High Modulus, HM)タイプであり将来の複合材料として注目されている。等方性ピッチ系炭素繊維はGPグレードに属しており断熱材などに利用されてきた。

③気相成長系カーボンファイバー

代表的な1例を示すと、水素をキャリアガスにしてベンゼン蒸気を1050℃前後に保持した電気炉内に送り込み、鉄微粒子を触媒として基板上に成長させる方法がある。成長過程には核形成、極めて細いファイバーの軸方向の成長、ファイバーの径方向に太さを増す径方向成長期の3種類が考えられている。触媒には10nm程度の鉄の超微粒子が必要であり、ファイバーが得られた後で

はファイバーの先端にFe₃Cが存在することになる。水素ガスは鉄の還元やベンゼンの熱分解の抑制の作用もあると考えられている。

【0007】得られたファイバーは中心から中空チューブ、平坦で薄い網目層、軸にほぼ平行に配列し1nm程度の網目を持つ厚い外周部からなっている。中心付近の平坦で薄い網目層を持つ中空チューブは鉄触媒が核になってでき、厚い外周部はベンゼンの熱分解により得られたものと考えられる。このようなチューブは鉄を触媒として一酸化炭素を気相熱分解した場合にも見られる。G. G. Tibbetssはメタンガスを用いても同様なファイバーが得られることをJ. Cryst. Growth, 73 (1985) 431で説明している。

【0008】気相成長法では基板に触媒を付けておくシーディング法(Seeding Catalyst Method)と、触媒を気相中に浮遊させる流動触媒法(Floating Catalyst Method)がある。流動触媒法ではファイバーの径が細く折れ曲がった形状になりやすい。またIshioakaらはキャリアガスに水素と二酸化炭素及び一酸化炭素の混合ガスを用いることによりファイバーの集率が向上すること、また触媒としてフェロセンと金属アセチルアセトネイトの混合物を用いることによりさらにファイバーの集率が向上することをCarbon, 30 (1992) 859 およびCarbon, 30 (1992) 865において説明している。

【0009】シーディング法で得られたファイバーは熱処理を加えることにより黒鉛の積層構造が発達する。すなわち2000℃付近で網目構造が発達し、2500℃付近から網目の積層構造が発達していく。流動触媒法で作成したファイバーではあまり黒鉛の積層構造は発達しない。これらのファイバーを2800℃以上で熱処理するとファイバー外壁が多角形になるポリゴニゼーションが発生する。

【0010】これらの製法を全体的にみると、PAN系、ピッチ系では空気中150～400℃の雰囲気中で耐炎化、不融化が必要であり、その後気相成長法も含め炭素化、黒鉛化の熱処理が必要である。すなわち1300℃付近の熱処理で炭素化された炭素質の材料と、2800℃付近で黒鉛化された黒鉛質の材料がある。この加熱処理にともなって密度は増加し抵抗率は減少する傾向にある。材料別にみるとおおむね等方性ピッチ系、PAN系、メソフェーズピッチ系、気相成長系の順に密度、引張強度、引張弾性率は増大し、抵抗率は低下する。等方性カーボンファイバーでは平均面間隔が0.344nm程度で高温熱処理を施しても乱層構造が残っている。しかし気相成長系カーボンファイバーでは2400℃以上で高温熱処理を施すと平均面間隔が0.336nm程度になり理想的な積層構造が得られる。これは磁気抵抗値の測定からも評価できる。

【0011】上記記載した製法で得られるカーボンファイバーの径は数μm以上であるが、これらの中で比較し

た場合、気相成長法が最も軸に平行な積層網目構造が得られ易くカーボンナノチューブに近い材料であると言える。

(2) カーボンナノチューブについて

直径がカーボンファイバーよりも細い、 $1\mu\text{m}$ 以下の材料は通称カーボンナノチューブと呼びカーボンファイバーとは区別しているが、明確な境界はない。本明細書中では直径数 μm 以上の太さで細長い形状の材料をカーボンファイバー、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の太さで細長い形状をしている材料をカーボンナノチューブと呼ぶ。また、狭義には、カーボンの六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含める。

【0012】カーボンナノチューブの製法には現在大きく分類して2種類知られている。それはカーボンファイバーの気相成長法と類似の熱分解法、および熱プラズマを用いる方法である。熱プラズマを用いる方法は更にアーク放電法と高周波誘導法の2種類に分類される。以下これらの方法について代表的な例を挙げて簡単に説明する。

【0013】1) 触媒を用いた熱分解法

この方法はカーボンファイバーの気相成長法とほぼ同じである。このような製法をC. E. SNYDERらが国際公開WO89/07163に記載している。この方法は、反応容器中に炭素導入用の原料ガスを水素と共に導入し、同時に金属超微粒子を導入してカーボンナノチューブを得る方法である。ここで原料としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素など酸素を含む原料が利用されている。また原料ガスと水素の比は1:20~20:1が良好であり、触媒はFe単独、あるいはFeとMo、Cr、CeまたはMnの混合物が推奨されており、それを微粒状(fumed)アルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応容器は550~850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当たり水素が100sccm、炭素を含む原料ガスが200sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分~1時間程度でカーボンチューブが成長する。

【0014】こうして得られるカーボンチューブの形状は直径が3.5~75nm程度であり、長さは直径の5~1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱分解カーボンの不着は少ない。

【0015】2) アーク放電法

アーク放電法はIijimaにより最初に見いだされ、詳細はNature Vol. 354 (1991) p. 56-58に記載されている。アーク放電法とは、アルゴン100 Torrの雰囲気中で

炭素棒電極を用いて直流アーク放電を行うという単純な方法であり、発生するプラズマは熱プラズマとなる。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部分に5~20nmの炭素微粒子と共に成長する。このカーボンチューブは直径4~30nmで長さ約 $1\mu\text{m}$ 、2~50重のチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。螺旋のピッチはチューブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34nmとグラファイトの層間距離にほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0016】また、T. W. Ebbesenらはアーク放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件をNature Vol. 358 (1992) p. 220-222に記載している。陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用い、チャンバー中で1mm離して対向するよう設置し、ヘリウム約500 Torrの雰囲気中で約18V、100Aのアーク放電を発生させる。500 Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500 Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500 Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気をアルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

【0017】3) 高周波誘導プラズマ法

高周波誘導プラズマ法は本質的にアーク放電法と同じ熱プラズマを利用する方法であり、田中らがフラーレンおよびカーボンナノチューブの製法に利用する技術の特開平7-61803号公報に開示している。これによると、アルゴンガスなどの雰囲気、容器を100 Torr以上の圧力にし、数MHzの高周波により容器中に誘導プラズマを発生させ、そこにカーボンの粉を送り込み、そのカーボンを蒸発、再結合させるという方法である。この際、プラズマ中の温度は5000~20000Kに達しており、このような熱プラズマは通称ICP (Inductively Coupled Plasma) と呼ばれる。

【0018】なお、多層チューブのことを一般的にマルチコアチューブ、単層のチューブをシングルチューブと略称するので本明細書においても以後略称を用いる。

【0019】以上を簡単にまとめると、図1に示すようにカーボンファイバーは、軸に平行でかつチューブ状の網目構造が発達していない図1(a)に示すような形状を有し、触媒を利用した気相熱分解法では図1(b)のように中心に軸に平行でかつチューブ状の構造(炭素六角網目構造)からなる。網目構造は不図示。)があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着しており、アーク放電法では図1(c)のように中心に軸に平行で且つ

チューブ状の構造（炭素六角網目構造からなる。網目構造は不図示。）が発達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ない。このカーボンナノチューブのマルチコアの場合の断面図を図 1（d）に示す。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術におけるカーボンナノチューブの製法では、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もランダムなものであり、不純物の炭素材料も混合している。この方法で得られるカーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。例えば、電子源として利用しようとする場合には A. G. RinzlerらはSCIENCE Vol. 269 (1995) p. 1550-1553 に示されているようにカーボンファイバーの 1 本を取り出し、片方を電極に接着してカーボンファイバーの中心に存在するカーボンナノチューブの反対側の端部から電子を電圧により引き出している。また、Walt A. de Heer らはSCIENCE Vol. 270 (1995) p. 1179-1180 およびSCIENCE Vol. 268(1995) p. 845-847に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブを精製した後、セラミックフィルターを用いて基板上にチューブを立たせて電子源を作製している。

【0021】シーディングの触媒を用いた熱分解法でも基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることができるが、基板温度を 800℃程度と高く設定する必要があり、また成長するカーボンナノチューブの方向も制御できず、太さも制御しずらくチューブの周壁にはアモルファス状のカーボンが成長しやすかった。また基体とカーボンナノチューブの接合も弱いものであった。

【0022】さらにアーク放電では大電流が必要であり、かつカーボンナノチューブの成長部分の温度が極めて高く、石英や金属の基板などのような基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。同様に高周波誘導プラズマ法でも、プラズマ中の温度が数 1000℃以上と非常に高いので、基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。

【0023】以上から理解されるよう広範囲の材質からなる基体上に所望とする方向にカーボンナノチューブを形成するのは非常に困難であり、さらに所望の間隔でカーボンナノチューブを形成することや低温での成長は不可能であった。本発明の目的はこれらの問題点を解決することにある。

【0024】すなわち、本発明の目的は、比較的低温で基体上にカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供することにある。

【0025】本発明の他の目的は、基体上に特性の均一なカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供することにある。

【0026】本発明の他の目的は、基体上に方向性がより改善されたカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供することにある。

【0027】本発明の他の目的は、基体上に特定の方向性を有したカーボンナノチューブを成長させることのできる方法を提供することにある。

【0028】本発明の他の目的は、基体上に特定の間隔で多数のカーボンナノチューブを成長させることのできる方法を提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノチューブの第 1 の製造方法は、反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とする。本発明の第 1 の製造方法ではカーボンナノチューブの製造にグロー放電が利用されるが、このグロー放電はアーク放電と明確に区別されるものであり、以下にその違いについて図 2 を用いて説明する。なお、ここでは便宜上直流における例について説明するが、グロー放電とアーク放電との関係においては交流でも同様である。

【0030】図 2 は適当な圧力容器の中で正負の電極間に直流の電圧を印加した場合の電流と電圧の関係を示している。図中 A の領域をグロー放電領域、B をアーク電流領域と呼び、さらに細かくはグロー放電領域中の電圧が電流にほとんど依存しない領域を正規グロー放電領域と呼び、それより低電流側に前期グロー放電領域、高電流側に異常グロー放電領域と呼ばれる。グロー放電領域とアーク放電領域の間の部分は過渡状態と呼ばれる。以下にもう少し詳しくグロー放電とアーク放電について述べる。

①グロー放電

グロー放電は圧力が数 1000パスカル以下で放電電流が数 10mA 以下の低圧力、低電流の安定した放電である。このような放電は交流電圧によっても得られる。直流グロー放電では陰極側からアストン暗部（励起電圧の高い He、Ne などで見られる）、陰極グロー、陰極暗部、負グロー、ファラデー暗部、そして大部分を占める陽光柱、最後に陽極グローがある。印加した電圧の大部分は陰極近傍に集中する。

②アーク放電

アーク放電ではグロー放電と比べて電圧が 10 分の 1 程度に減少し、電流は 4～5 桁程度大きい。陰極は白熱するほど加熱され、そこから熱電子が多量に放出されるために放電維持電圧が下がっている。アーク放電では陰極

側の陰極輝点、陽極端の陽極点、およびその間のプラズマ状態のアーカ柱からなる。

【0031】アーカ放電法においてカーボンナノチューブが得られる過程は以下のように考えられる。すなわちアーカ放電で加熱された炭素電極から炭素が蒸発しプラズマ中でイオン化され、その炭素イオン C^+ などが陰極に引き寄せられる。陰極では非常に高温になっているためグラファイト化が起こりやすい状況にある。ただし、なぜナノチューブの形状が得られやすいかは現在のところ明確にはなっていない。

【0032】次に、低圧低電離プラズマと高圧高電離プラズマについて説明する。前述のグロー放電は、直流、交流（高周波を含む）ともに低圧低電離プラズマである。低圧低電離プラズマは一般に10⁴パスカル以下の圧力で発生させるプラズマであり、電離度が低く、プラズマ中には電子やイオンの他に多量の中性の電離していないガスが存在する。そして、プラズマ中では非平衡な状態になっており、中性ガス、イオン、電子の順に温度が高くなる。このプラズマ中に基体を設置した場合、基体温度は数100℃から高くても1000℃程度である。

【0033】一方、高電圧電離プラズマにはアーカ放電によるものと、高圧高周波誘導プラズマによる方法があり、電離度は高く、プラズマ中では電子やイオンが熱平衡状態になっている。プラズマ中の中性ガスは低圧低電離プラズマに比べて少ない。この高圧高電離プラズマは一般に10⁴パスカル以上の圧力で発生し、プラズマ中の温度は数1000～2000℃に達する。高圧高周波誘導プラズマの発生は、一般に数MHzの周波数で数10Aの電流を流したコイル中に設置した石英管内で行われる。

【0034】本発明の第1の製造方法では、前者の交流グロー放電が利用される。アーカ放電法では電極棒以外の基体を用いることはほぼ不可能である。また、高圧高周波誘導プラズマではプラズマ中に基体を設置することは高温のためほぼ不可能である。本発明の第1の方法では低圧低電離ガスプラズマ中で炭素や炭化水素などのイオンをつくり、それをプラズマと基体との間に発生するシース電圧により加速、供給することや、成長を始めたカーボンナノチューブ自身に誘導される電流などの効果により、基体表面にカーボンナノチューブを成長させるものである。

【0035】本発明のカーボンナノチューブの第2の製造方法は、反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、(a)基体に、開口を介して外部と連通し、底部に成長核が配置された細孔を設ける工程と、(b)前記細孔の底部にある成長核を起点として、成長方向を該細孔により規制してカーボンナノチューブを成長させる工程と、を有することを特徴とする。

【0036】この第2の製造方法で基体表面に設けられるカーボンナノチューブの成長方向を規制するガイドとしての細孔は、基体としてその表面にアルミニウム層を有するものを用い、このアルミニウム層を陽極酸化処理して細孔を設ける方法や、板材に貫通孔を設けたマスクを基体表面に設置する等の方法によって形成することができる。

【0037】この本発明の第2の方法は、基体上にカーボンナノチューブの成長をガイドする細孔を設け、その細孔底部に成長核を配置した状態で、カーボンナノチューブを成長させる方法であり、基体上に特性の均一なカーボンナノチューブを直接成長させることができる。更に、細孔の方向性やその配置を制御することで、特定の方向に、あるいは特定の間隔で多数のカーボンナノチューブを基体上に直接成長させることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明の第1及び第2の製造方法では、基体表面に設けた成長開始領域または成長核を開始点として利用してカーボンナノチューブを成長させる。このカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核としては、例えば物理的形状や化学的組成をその他の部分と変えるなどの方法によって、他の部分よりもカーボンナノチューブの成長を開始させ易い部分を提供できる領域または核部分として形成されたものであれば良い。

【0039】化学組成の変化によってカーボンナノチューブ成長開始領域を形成する方法としては、例えばカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核として機能し得る組成の部分に基体に形成する方法を挙げることができる。また、物理的形状の変化によってカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核を形成する方法として、例えば、電圧等の集中を可能とする突起構造を設けるなどの方法を好ましいものとして挙げることができる。このように基体上にカーボンナノチューブ成長開始領域を設けておくことによって、アモルファスカーボンやグラファイト状の構造が成長するのを抑制し、かつカーボンナノチューブの成長を効果的に促進させることが可能となる。

【0040】化学組成を変化させたカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核としては、カーボンナノチューブの成長開始をより効果的に誘導可能な部分を形成できるものが利用でき、例えば金属もしくは低抵抗の半導体を好適なものとして挙げることができる。これら金属もしくは低抵抗の半導体としては、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Pd、W、Ptなどの遷移金属、ランタノイド元素及びSiCなどが挙げられる。これらの中では、炭化水素の脱水素反応を促進させることが可能な金属触媒であるFe、Co、Niやそれらを含むインパーなどの合金がより好ましい。

【0041】これらの材料からなるカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核を基体上に形成する方法としては、例えば、これらの材料からなる超微粒子を基体上に固定させる方法や、基体の表面にこれらの材料からなる部分を形成する方法等を挙げることができる。

【0042】超微粒子として基体上に固定させる方法としては、超微粒子を基体表面に吹き付ける方法が利用できる。

【0043】なお、これらの材料からなる超微粒子は、例えばガス中蒸発法と呼ばれる一般的な方法によって得ることができる。すなわち、 10^4 パスカル程度のアルゴンなどの不活性ガス中で、ルツボなどを用いて金属を加熱蒸発させ、ガス中で超微粒子に成長させる方法である。この発生した超微粒子を直接別のチャンバーにおいて基体上に差圧を利用して吹き付けることも可能であるし、また一度超微粒子を回収した後基体上に分散塗布したり吹き付けたりすることも可能である。このような方法以外にも、例えば基体上に超薄膜を成膜してから加熱凝集させることにより超微粒子を得ることも可能である。

【0044】さらに制御された方法として若干のオイルなどのガスが存在するSEM(Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)などで電子線を基体上に照射することにより、その部分にカーボン超微粒子を成長させることが可能である。この場合ガスを有機金属などの特定な原料に変えることにより、カーボン以外の金属を成長させることも可能である。

【0045】なお、「超微粒子」については以下のような一般的な認識がある。すなわち、小さな粒子を「微粒子」と呼び、これよりも小さなものを「超微粒子」と呼ぶ。「超微粒子」よりもさらに小さく原子の数が数百個程度以下のものを「クラスター」と呼ぶことは広く行われている。しかしながら、それぞれの境は厳密なものではなく、どのような性質に注目して分類するかにより変化する。また、「微粒子」と「超微粒子」を一括して「微粒子」と呼ぶ場合もある。

【0046】「実験物理学講座14 表面・微粒子」(木下是雄 編、共立出版1986年9月1日発行)では次のように記述されている。

【0047】「本稿で微粒子というときにはその直径がだいたい $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度から 10nm 程度までとし、特に超微粒子というときには粒径が 10nm 程度から $2\sim 3\text{nm}$ 程度までを意味することにする。両者を一括して単に微粒子と書くこともあって決して厳密なものではなく、だいたいの目安である。粒子を構成する原子の数が2個から数十～数百個程度の場合はクラスターと呼ぶ。」(195ページ22～26行目参照)。

【0048】付言すると、新技術開発事業団「林・超微粒子プロジェクト」での「超微粒子」の定義は、粒径の下限はさらに小さく、次のようなものであった。

【0049】「創造科学技術促進制度の“超微粒子プロジェクト”(1981～1986)では、粒子の大きさ(径)がおおよそ $1\sim 100\text{nm}$ の範囲のものを“超微粒子”(ultra fine particle)と呼ぶことにした。すると1個の超微粒子はおおよそ $100\sim 10^8$ 個くらいの原子の集合体ということになる。原子の尺度でみれば超微粒子は大～巨大粒子である。」(「超微粒子・創造科学技術」林主税、上田良二、田崎明 編、三田出版1988年2ページ1～4行目参照)「超微粒子よりさらに小さいもの、すなわち原子が数個～数百個で構成される1個の粒子は、普通クラスターと呼ばれる」(同書2ページ12～13行目参照)。

【0050】以上のような一般的な呼び方をふまえて、本明細書において「超微粒子」とは $1\text{nm}\sim$ 数 μm の範囲の粒径を有する微粒子を指すこととするが、カーボンナノチューブの成長開始領域用の超微粒子の粒径は本発明の方法が実施できる程度であれば特に限定されない。

【0051】更に、超微粒子を用いない方法としては、可視光、紫外線やX線や電子線などの描画によるリソグラフィ技術により、所望の位置に上記の材料からなる表面部分を形成する方法を挙げることができる。

【0052】一方、物理的な形状を変化により、カーボンナノチューブ成長開始領域または成長核として利用し得る突起構造を基体表面に作製する方法としては、FE(Field Emission:電界放射)の電子源で用いられる製法やSTM(Scanning Tunneling Microscope:走査型トンネル顕微鏡)の探針の作製に用いられる製法が挙げられる。これには逆テーパを有するレジストの穴の上から金属を斜め蒸着し、穴の部分をリフトオフするスピント法や、針の先端部分になる部所にマスクを付けておきサイドエッチングを行ってからマスクを取り除くエッチング法や、基板の穴になる部分以外の部所にマスクを付けておき異方性エッチングを行って穴を開けてモールドとし、その上から金属を成膜してモールド部分を取り除く転写方法などである。

【0053】以上の方法によって得られるカーボンナノチューブ成長開始領域の代表的構造を図3に示す。図3(a)～(c)は、基体1上にカーボンナノチューブ成長開始領域2が形成された状態を模式的断面図として表したもので、図3(a)は超微粒子を用いて形成された場合、図3(b)はリソグラフィ技術を利用して所定のドット状にパターンニングした金属等の薄膜を用いた場合を、図3(c)は突起構造(頂点が鋭角な場合)を用いた場合をそれぞれ示す。

【0054】本発明の方法に用い得る基体としては、各種金属基板やSiウエハー、石英、ガラス、セラミックス等が挙げられ、本発明の第1及び第2の製造方法では基体に直接カーボンナノチューブを成長できるのでカーボンナノチューブの用途の大幅な拡大を図ることが可能となる。

【0055】カーボンナノチューブの成長方法としては、本発明の第1の製造方法では交流グロー放電により原料となるプラズマを発生させることにより行われ、第2の製造方法では、例えば原料ガスを熱分解する方法が好ましく用いられる。以下、これらの方法についての代表例を説明する。

【0056】本発明の第1の製造方法では、上述した方法により基体の表面に予めカーボンナノチューブ成長開始領域を形成した後、これを内圧を調整可能な反応容器内の所定位置に配置する。

【0057】基体の配置が終了したところで、反応容器内を排気して 10^{-6} パスカル程度に減圧にしてから、炭素導入用の原料を含むガスを反応容器内に連続的に導入する。導入速度は、所望とするカーボンナノチューブの構造や成長速度等に応じて適宜選択することができるが、例えば、原料ガスの導入系や反応容器の排気系を調節して、反応容器内の圧力が $10^{-2} \sim 10^4$ パスカルの範囲となるように原料ガスを反応容器内に導入するのが好ましい。

【0058】反応容器内に導入する炭素導入用の原料としては、炭素を含む化合物で、反応容器内へガスの状態で導入し得るものが利用可能である。例えば、炭素と水素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素や、その他の元素を含むベンズニトリル、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素などが挙げられる。これらの中でも好ましい原料は基体の種類や超微粒子などの組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素からなる原料の方が不純物が入りにくくてもよい。またこれらの原料だけでも可能であるが、水素やヘリウムなどを混合して用いた方が好ましい。これらの混合比は、所望とする成長速度等に応じて選択できる。

【0059】原料ガスの反応容器内への導入状態が維持されているところで、交流グロー放電を起してプラズマを発生させて、カーボンナノチューブの成長を基体表面に予め設けたカーボンナノチューブ成長開始領域から開始させる。交流グロー放電としては、高周波(RF)やマイクロ波を用いることが好ましい。この場合、基体が電極を兼用していてもかまわないし、勿論電極とは別にプラズマ中に設置されるような構成としてもよい。

【0060】カーボンナノチューブはプラズマ中に誘起される電流の方向に成長する傾向を示す場合がある。これを積極的に利用して電源にマイクロ波を用い、マイクロ波の空洞共振器中でプラズマを発生させ、空洞共振器中における電流の誘起方向にカーボンナノチューブを成長させることで方向性を制御した成長を行うことができる。この際用い得る空洞共振器としては例えば、同軸共振器、半同軸共振器、円形空洞共振器、方形空洞共振器、ドーナツ形空洞共振器、凹形空洞共振器などが利

用可能である。誘起させる電流の方向は、空洞共振器の形状や使用の際に設定されるモード等によって異なり、所望の成長方向に応じて選択することができる。

【0061】例えば、円形空洞共振器のTE₀₁₁モードでは、図4(a)に示したように電流は円筒の軸を中心にした円周に沿った方向であり、円形空洞共振器のTE₁₁₁モードでは図4(b)に示したように電流は円筒の軸に垂直な方向となる。基体は円形空洞共振器の空間内に設置しても、壁に添うように配置してもかまわない。なお、電流誘起の方向とカーボンナノチューブの成長方向の因果関係は明確でないが、成長にC⁺などのイオンが関わっていることや、カーボンナノチューブの軸方向の電気伝導率が大いこと、チューブ先端に電界が集中し易いことなどの複合的な原因が考えられる。

【0062】なお、基体温度は、例えば400~900℃の範囲から選択することができ、最適温度はガス種、ガス圧、成長開始領域の組成等に応じて設定すると良い。

【0063】交流グロー放電としてマイクロ波を用いた装置の一例を図5に示す。11は反応容器としての円形空洞共振器、12は石英のマイクロ波導入窓、1は基体である。14はマイクロ波を吸収しない、あるいはほとんど吸収しない基体ホルダー、15はマイクロ波発振器、16はアイソレーター、17はマッチング及び検知器である。18はガス導入系で、19はロータリーポンプとターボポンプからなる排気系である。このほかに、図示していないが、導波管、基体の温度モニター、真空計及びそのモニター、圧力調整バルブ、ガス流量計などが設置されている。また、円形空洞共振器内でマッチングをネジにより調整できるようにしてある。

【0064】この装置においては、まず基体ホルダー14に基体1を設置した後反応容器11内を所定の圧力、例えば 10^{-6} パスカル程度まで排気する。その後原料ガス(例えばエチレン)と、必要に応じて希釈または成長促進用のガス(例えばヘリウム、水素ガスなど)を反応容器内に導入する。導入後の反応容器11内での各ガスの圧力を所定の値に調整した段階で、マイクロ波を発振する。このときの反応容器11内の圧力は、例えば $10^{-2} \sim 10^4$ パスカルの範囲から選択することができる。

なお、反応容器内の圧力はガスの流量と排気系の排気量により調節することができる。ここでマッチングを調節して反応容器11内にプラズマを発生させ、所定時間保持してカーボンナノチューブを成長させる。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後真空引し、窒素リークしてから基体1を大気中に取り出す。

【0065】一方、交流グロー放電を高周波として行う場合には、高周波発生用の電極としては、所望とする交流グロー放電を発生させることが可能で、かつカーボンナノチューブの成長を妨げないものであれば特に制限な

く利用可能である。その際、基体の、少なくともカーボンナノチューブ成長開始領域を配置した面が電極となるように基体の材質や構造を選択して用いることができる。電極間距離は用いるガスおよび圧力等に依存するが、数 cm 以下で、放電が可能な間隔とするのが好ましい。またカーボンナノチューブの成長方向を特定の方向に揃えるには、電極間に印加される平均の電界強度は 50 V/cm 以上であることが有効である。なお、この平均電界強度の上限は、電極構造、ガス種、ガス圧などに応じて設定可能であるが、例えば約 10 kV/cm 程度とすることができる。

【0066】なお、上述したとおり電界の方向とカーボンナノチューブの成長方向の因果関係は明確ではないが、高周波を用いる場合にも、成長に C^+ などのイオンが関わっていることや、カーボンナノチューブの軸方向の電気伝導率が大いこと、チューブの先端に電界が集中しやすいことなどの複合的な原因が考えられる。

【0067】図6に高周波を用いてカーボンナノチューブを成長させる装置の一例を示す。図6において、21は反応容器、22は対向電極、1は基体である。24は基体1の加熱用のヒーターを内蔵する基体ホルダーで、基体1自体を電極として機能させるのに必要な構造を有する。25はグロー放電発生用のRF電源でマッチングボックスと一体となっている。26はガス導入系、27はロータリーポンプとターボポンプからなる排気系である。更に、図示していないが、基体の温度モニター、真空計およびそのモニター、圧力調整バルブ、ガス流量計などが設置されている。更に、電極間の距離は導入するガスの種類や圧力、投入電力に応じて数mm～100mmまでの範囲で可変に調節できるようにしてある。なお、対向電極22や基体ホルダー24はスパッタリングによる不純物の混入を避けるため、例えばカーボン製にしてある。

【0068】この装置におけるカーボンナノチューブの製造は例えば以下のようにして行うことができる。まず、反応容器21内の基体ホルダー24に基体1をセットしてから排気系27により反応容器21内を所定の圧力まで（例えば 10^{-6} パスカルまで）排気した後、基体ホルダー24を 600°C に加熱し、原料ガス（例えばアセチレン）と、必要に応じて水素や不活性ガス（ヘリウム等）を導入する。ガス導入開始後の反応容器21内の総圧力や原料ガスの分圧は所望とする反応速度等に応じて選択されるが、総圧力は例えば 500 パスカルとすることができる。なお、反応容器内の圧力はガスの流量と排気ラインでの排気量により調節することができる。

【0069】反応容器21内に所定の圧力が安定して得られたところで、電極間にRF電力を印加してプラズマを発生させて基体1上でのカーボンナノチューブを形成を行う。所定時間この状態を維持した後、電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供給を遮断した後、反応容器

21内を真空排気し、基体1の温度を室温にしてから窒素リークして基体1を大気中に取り出す。

【0070】以上説明した本発明の方法によれば、数nm～サブミクロンの直径を有し、長さ10nm～数10 μm の長さのカーボンナノチューブを得ることができる。しかも、チューブの片側、すなわち基体側は既に基体と結合しているので電界電子放出やSTMなどの探針やマイクロマシンの振動子などのナノチューブの片側だけ接合して用いる応用には特に都合がよい。もちろん両側接合や複数の電極を接合させる場合にも応用できる。また表面処理などの基体表面の改質、例えば表面の不活性化処理や高強度化処理としても利用可能である。

【0071】次に、本発明の第2の製造方法について説明する。本発明の第2の方法の一例を図7に示す。この方法では、まず、図7（a）及び（b）に示すように基体1の表層部に細孔形成層1aを設ける。なお、基体の表層部自体が細孔形成可能な材料からなる場合には基体をそのまま用いてその表層を細孔形成層として利用することができる。次に、図7（c）に示すように基体表層の細孔形成層1aに細孔3を形成する。こうして形成された細孔3の底部に図7（d）に示すように成長核2を配置してから、この成長核2を始点としてカーボンナノチューブ4を成長させる（図7（e）参照）。

【0072】この方法における細孔としては、例えば陽極酸化アルミナ層中に形成される細孔を好ましいものとして利用できる。この陽極酸化アルミナ層の形成は、例えば、固体物理1996年5月号57頁に益田に開示された方法などに従って実施することができる。

【0073】例えば、基体表層のA1層の表面を電解研磨し、これを陽極として適当な濃度の酸水溶液（例えば3Mシュ酸水溶液）に陰極と共に浸し、溶液の温度を陽極酸化に必要な温度、例えば 17°C に安定させてから電圧をこれらの電極間に印加して所定の時間保持する。このような処理により膜に垂直（膜厚方向）でかつほぼ等間隔に微細な細孔を有する陽極酸化膜を得ることができる。この細孔の直径は $5\sim 200\text{ nm}$ 程度であり、その径や深さは溶液の濃度や温度、印加電圧や時間などによって制御することができる。なお、このアルミニウム層の陽極酸化による細孔形成は、その後の成長核の形成を、成長核を形成し得る金属のイオンを含む酸性水溶液中での電解析出処理によって効率良く行うことを可能とするという利点もある。

【0074】細孔形成層としてのA1層の層厚は、その陽極酸化層中に得られる細孔の大きさや深さなどに応じて設定することができ、例えば $0.1\sim 10\mu\text{m}$ とすることができる。基材上にA1層を設ける場合は、真空蒸着やスパッタリングなどの方法が利用できる。

【0075】この方法におけるカーボンナノチューブの成長には、例えば基体を原料ガス（必要に応じて希釈ガス、成長促進ガスを含む）の雰囲気中で加熱する方法を

好適に用いることができる。原料ガスとしては先に本発明の第 1 の製造方法の説明において例示した炭素を含む化合物のガスを用いることができる。成長促進ガスとしては、成長の促進作用を有するものを原料ガスの種類、反応温度、成長核の組成などに応じて選択して用いることができ、そのようなものとしては例えば水素を挙げることができる。また、希釈ガスは成長が速過ぎる場合や、原料ガスの毒性や爆発性を緩和する場合に有効であり、そのような作用を有するものを原料ガスの種類、反応温度、成長核の組成などに応じて選択して用いることができる。この希釈ガスとしては例えば、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスを挙げることができる。

【0076】このようなカーボンナノチューブの成長を行わせる装置の一例を図 8 に示す。この装置は、反応容器 31 に、ガス導入管 34、35、ガス排気ライン 36、基体 1 を加熱するための赤外線ランプ 37、集光ミラー 38、基体設置用の基体ホルダー 33 等が配置された構成を有する。基体ホルダー 33 は赤外線吸収板からなり、そこへの赤外線ランプ 37 からの赤外線の照射で熱を発生し、基体ホルダー 33 に設置された基体 1 を加熱できるようになっている。ガス導入管 34 はエチレン等の原料ガスを導入する管であり、基体 32 付近での原料ガス濃度が均一となるように配置されているのが好ましい。ガス導入管 35 は水素等の反応促進ガスやヘリウム等の希釈ガスなどを導入する管であり、赤外線透過窓が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つ。ガス排気ライン 36 はターボ分子ポンプやロータリーポンプに接続されて、反応容器内を排気できるようになっている。また、赤外線ランプ 33 からの赤外線は集光ミラー 38 で集められ、基体 1 に効率良く照射されるようになっている。なお、図示を省略しているが、容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対などが組み込まれ、これらを利用して容器内の圧力や基体温度が制御される。なお、基体の加熱方式は、図示した例に限定されず、反応容器全体を加熱する電気炉型のものなど所望に応じて変更できる。

【0077】この装置でのカーボンナノチューブの製造は、先ず、基体 32 として表面に細孔を有する基体を設置し、排気ライン 36 から反応容器 32 内を排気し、必要に応じてガス導入管 35 から成長促進ガスまたは希釈ガスを所定の流量で導入して反応容器 32 内を所定の圧力に維持した段階で、赤外線ランプ 33 を点灯して基体 1 の温度を所定の温度に昇温させる。基体 32 の温度（例えば 700℃）が安定したところで、ガス導入管 34 から原料ガスを所定の流量で導入して基体 32 の表面にある細孔内に、その底部にある成長核からカーボンナノチューブを成長させる。この時の反応容器 32 内の圧力は 100～10⁵パスカルの範囲とするのが好ましい。なお、反応容器内の圧力はガスの流量と排気ラインでの排気量により調節することができる。

【0078】所望とする成長度が得られたところで、赤外線ランプを消し、ガスの供給を遮断した後、基体温度を室温にしてから、窒素リークして基体 1 を大気中に取り出す。

【0079】得られるカーボンナノチューブは細孔の形状を反映して基体と垂直方向になり、またその間隔も細孔の分布を反映したものとなる。また、カーボンナノチューブの径は細孔の径や成長核の径にほぼ依存する。図 7 の例では細孔形成層 1a を基体 1a 上に設けて使用する場合について説明したが、基体 1 の表層をそのまま細孔形成層 1a として利用する例を図 9 に示す。

【0080】カーボンナノチューブの成長度は成長（反応）時間、原料ガスの反応容器内での濃度等によって制御可能であり、例えば図 7（e）に示すように細孔からはみ出した状態に、あるいは図 9（e）に示すように細孔内の途中で成長が止まった状態にすることができる。なお、図 9（e）に示す細孔途中までの成長の場合、斜入射の蒸着法などにより細孔を有する層の表面に電極を設けることができる。

【0081】この方法で得られるカーボンナノチューブは数 nm～サブミクロンの直径を有し、長さは数 10 nm～数 10 μm になる。また、細孔の形状を反映できるので、カーボンナノチューブの間隔が制御でき、また成長方向も基体と垂直としたりすることができる。更に、チューブの片側、すなわち基体側は既に基体と結合しているので電界電子放出や STM などの探針やマイクロマシンの振動子などのカーボンナノチューブの片側だけ接合して用いる応用には特に都合がよい。もちろん両側接合や複数の電極を接合させる場合にも応用できる。また表面処理などの基体表面の改質、例えば表面の不活性化処理や高強度化処理としても利用可能である。

【0082】次に、本発明の第 2 の製造方法における他の例について説明する。この方法では、カーボンナノチューブの成長方向を規制するガイドとしての機能を有する細孔を設けたマスクを使用する。この方法における細孔底部に配置する成長核は、マスクの基体表面への設置前に行ってもよいし、設置後に行ってもよい。前者の例を図 10 に示す。この方法では、まず基体 1 上に成長核 2 が設けられる。この成長核としては先に述べたものが利用できるが、なかでも超微粒子、特に数 nm～数 nm の粒径を有する超微粒子が好ましい。成長核として金属超微粒子を用いる場合、ガス中蒸発法などで作成した超微粒子を基体表面に付着させる方法、金属超薄膜を蒸着してから還元雰囲気中で 300～1000℃でアニールすることにより作成することができる。

【0083】ここで基体 1 の成長核 2 を設けた面に、カーボンナノチューブの成長をガイドする細孔 3 を有するマスク 5 を設置する。マスク 5 は、必要に応じて接着等で仮止めして基体 1 の所定面に載置する。このマスク 5 としては、ガイドとして利用可能である微細な貫通孔 3

を有するものであればかまわないが、径（直径）が1～1000nmの細孔の多数が、径と同定度か、あるいは径の数倍以上の間隔で配置されたマスクを好ましく利用することができる。このマスク5の形成には先に述べたアルミニウムの陽極酸化による方法が好適に利用して得る。すなわち、このマスクの形成の場合、アルミニウム板の陽極酸化で形成される陽極酸化膜中に細孔を得ることができ、そこから下地のアルミニウムからなる部分を化学的あるいは物理的な手段で除去し、さらに、細孔の底部を形成しているアルミナ層をエッチング等の方法により除去する。

【0084】陽極酸化法の他にも、高エネルギー粒子の飛跡を選択的にエッチングすることにより細孔を得るラックエッチング法（例えばB. E. FisherらによりReviews of Modern Physics, Vol. 55, No. 4 (1983)に詳しく記述されている）や、半導体製造技術を利用したリソグラフィ法などを利用しても勿論かまわない。ただし、製造コストや細孔の間隔の制御性などを考慮するとアルミニウムの陽極酸化が優れている。

【0085】このようなマスク5を基体1の成長核2を配置した面に載置して、カーボンナノチューブを成長させるための反応容器内に配置して所定の処理を行うことで、マスク5の有する細孔3の底部に位置する成長核2から細孔3をガイドとしてカーボンナノチューブを成長させることができる。このカーボンナノチューブの成長には、種々の方法が利用でき、例えば図8で説明した装置を用いた方法が利用できる。成長後にマスク5を取り外すと、図のようにマスク5の細孔3を反映して、基体1と垂直方向に成長したカーボンナノチューブ4が得られる。

【0086】次に、マスクの設置後に成長核を形成する方法についてその一例を図11に示す。この方法ではまず基体1上にマスク5を、必要に応じて接着剤等で仮止めして設置する。そこでこの基体1を例えば真空蒸着装置内に設置して、Ni、Fe、Co等を1～10nm程度抵抗加熱法により成膜すると図11（b）の様な状態を得ることができる。ここでは、細孔3底部に蒸着された金属は微粒子状となっているのでこれを成長核2として利用することができる。ここで基体1を真空中、もしくは水素と不活性ガスの混合ガス中で300～1000℃でアニールするすることで、成長核をより小さな凝集体に集約したり、基体の結晶面を反映するように結晶化したりすることも有効である。

【0087】この状態で上記の例と同様にしてカーボンナノチューブを成長させることで、マスク5の有する細孔3にガイドされた方向性及び配置状態のカーボンナノチューブ4を得ることができる。この場合、マスク5上の金属薄膜6をそのまま残した状態でカーボンナノチューブの成長を行うと、金属薄膜6上にはカーボン膜7が

成長する。すなわち、マスク5上の金属薄膜6は連続的な被膜を形成しておりカーボンナノチューブの成長核または成長領域を形成するものではないのでそこからのカーボンナノチューブの成長はない。

【0088】成長後にマスク5を取り外すと、図11（d）のようにマスク5の細孔3を反映して、基体1と垂直方向に成長したカーボンナノチューブ4が得られる。この方法では、各細孔により確実に成長核を配置できるので、カーボンナノチューブが形成されない細孔が生じることを効果的に防止、あるいはそのような細孔の数を大幅に低減させることができる。

【0089】この方法で得られるカーボンナノチューブは数nm～サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm～数10μmになる。また、細孔の形状を反映できるので、カーボンナノチューブの間隔が制御でき、また成長方向も基体と垂直としたりすることができる。更に、チューブの片側、すなわち基体側は既に基体と結合しているので電界電子放出やSTMなどの探針やマイクロシンの振動子などのカーボンナノチューブの片側だけ接合して用いる応用には特に都合がよい。もちろん両側接合や複数の電極を接合させる場合にも応用できる。また表面処理などの基体表面の改質、例えば表面の不活性化処理や高強度化処理としても利用可能である。

【0090】

【実施例】以下に実施例等により挙げて、本発明をさらに詳しく記述する。

実施例1

まず、石英基板の所定面に、直径約20nmのFeNi合金（Fe_{0.5}Ni_{0.5}）の超微粒子を、1μm角に数個～数10個程度の分散状態となるように加熱処理によって分散させ、図5に示す構造の装置のホルダー14上の所定位置に設置し、反応容器11内を10⁻⁶パスカルまで排気系19により排気した。次に、基板の温度を500℃として、エチレンガス、ヘリウムガス及び水素ガスをガス導入系18から導入し、これらのガスの総圧力を10パスカル、エチレンの分圧を1パスカル、水素の分圧を10パスカルとした。この状態でマイクロ波発振器からマイクロ波（200W）を発振させ、マッチングを調節して反応容器11内にプラズマを発生させ、30分間保持した。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後排気系19により真空引きし、窒素リークしてから基板を大気中に取り出した。取り出した石英基板の表面をFE-SEM（Field Emission-Scanning Electron Microscope：電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察したところ、基板を空洞共振器の中央に、その超微粒子分散面を電流誘起方向と垂直方向に設置した場合では図12図（a）に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブが基板表面にチューブの片側が接合した状態で基板からやや垂直方向に成長しており、空洞共振器中で基板の超微粒子

分散面を電流誘起方向と平行方向に設置した場合では図 12 (b) に示すようにカーボンナノチューブが基板におおむね平行方向に成長していた。また、基板の石英には若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。

【0091】実施例 2

石英基板の表面上に、Ni、Fe、Co、FeNi (Fe_{0.5}Ni_{0.5})、NiCo (Ni_{0.5}Co_{0.5})、Au 及び Ag のうちのいずれか 1 種からなる超微粒子を 1 μm 角に数個～数 10 個程度分散したものを基体として用意した。次に、これらの基板を個々に用いて図 5 の装置によるカーボンナノチューブの製造を行った。すなわち、予め超微粒子を付与した基板を、図 5 に示す装置のホルダー上 14 に設置した。そして反応容器 11 を 10⁻⁶パスカルまで排気した後ホルダー 14 を 600℃に加熱し、原料ガスであるベンゼンに、ヘリウムと水素を混合した混合ガスを導入した。導入後の総圧力は 10 パスカルとして、ベンゼンの分圧は 0.1 パスカル、水素の分圧は 1 パスカルにした。そしてマイクロ波発振器 15 からマイクロ波 (200 W) を発振させ、マッチングを調節して反応容器 11 内にプラズマを発生させ、60 分間保持した。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後排気系 19 により真空引きし、窒素リークしてから基板を大気中に取り出した。取り出した石英基板の表面を FE-SEM により観察したところ、Ni、Fe、Co、FeNi 及び NiCo の超微粒子を分散した石英基板上では図 12 (a) に示すような直径数 10～数 100 nm のカーボンナノチューブが基板表面からやや垂直方向に成長していた。このとき石英基板には若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたが、カーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。一方、Au からなる微粒子または Ag からなる微粒子を用いた場合には、若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長はほとんど認められなかった。

【0092】実施例 3

次に、リソグラフィー技術などを用いてカーボンナノチューブの成長部分を作製した実施例について説明する。

【0093】まず、以下の 3 種の基板を用意した。

(1) 石英基板上に Ti を薄く成膜 (膜厚 20 nm) した上に Pt をスパッタ法により成膜 (膜厚 40 nm) した。さらにその上に 10 nm の膜厚の Ni を成膜し、この Ni 薄膜層を、電子線リソグラフィー法および一般の露光法により約 50 nm～10 μm 角のドット状 (各ドットの間隔: ドット径の 10 倍程度) に加工した。

(2) Pt 薄膜 (膜厚 40 nm) を形成した石英基板の表面に、若干のカーボンソース (CH₄またはオイル) がある雰囲気の中で、基板の一部に電子線を当てることにより数 10 nm 角のカーボンのドット (各ドットの間隔: ドット径の 10 倍程度) を形成した。

(3) 石英基板上に約 10 nm の膜厚の Ni 膜を成膜し、これを真空中で 1000℃に加熱して Ni 膜を凝集させて超微粒子状に変化させた。

【0094】こうして得られた基板をそれぞれ個々に図 6 に示す装置のホルダー 24 に設置し、反応容器 21 内を排気系 27 で 10⁻⁶パスカルまで排気した後、ホルダー 24 を 300℃に加熱し、原料ガスであるアセチレンに加えて、ヘリウムと水素をガス導入系 26 から導入した。反応容器 21 内のガス圧を総圧力を 50 パスカル、アセチレンの分圧を 5 パスカル、ヘリウムの分圧を 40 パスカルとなるように調整し、基板 1 と対向電極 22 の間に FR 電力 (300 W) を印加してプラズマを発生させて 30 分間保持した。なお、電極間距離は 20 mm に調節した。反応終了後、電圧印加を終了し、プラズマを止め、ガス供給を遮断した後真空排気し、基板を室温にしてから窒素リークして大気中に取り出した。

【0095】取り出した石英基板の表面を FE-SEM により観察したところ、上記の 3 種の基板のいずれにおいても、図 12 (a) に示すような直径数 10～数 100 nm のカーボンナノチューブが基板からやや垂直方向に成長していた。このとき基板の他の部分には若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたが、カーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。

【0096】実施例 4

次に、リソグラフィー技術などを用いて針状の成長部分を作製した実施例について説明する。

【0097】まず、石英基板上に Ti を薄く成膜 (膜厚 20 nm) した上に Pt をスパッタ法により成膜 (膜厚 40 nm) した。その上にレジスト (商品名: RD2000; 日立化成 (株)) を塗布し、金属薄膜のパターニング用の通常のリソグラフィー法により直径数 μm の逆テーパを有する穴を開けた。この上から斜入射法により Co を成膜し、その後レジストを取り除くことにより図 3 (c) に示したような円錐状の Co 突起構造を基板表面に作製した。

【0098】この基板を基板 1 として図 6 に示す装置のホルダー 24 に設置し、反応容器 21 内を排気系 27 で 10⁻⁶パスカルまで排気した後、ホルダー 24 を 600℃に加熱し、原料ガスであるベンゼンと水素をガス導入系 26 から導入した。反応容器 21 内のガス圧を総圧力を 50 パスカル、ベンゼンの分圧を 0.5 パスカルとなるように調整し、基板 1 と対向電極 22 の間に FR 電力 (300 W) を印加してプラズマを発生させて 60 分間保持した。なお、電極間距離は 20 mm に調節した。反応終了後、電圧印加を終了し、プラズマを止め、ガス供給を遮断した後真空排気し、基板を室温にしてから窒素リークして大気中に取り出した。

【0099】取り出した石英基板の表面を FE-SEM により観察したところ、図 12 (a) に示すような直径数 100 nm のカーボンナノチューブが基板からほぼ垂

直に成長していた。このとき基板 P t 膜上に若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたが、カーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。

【0100】実施例 5

次に、実施例 1 と同じ図 5 の装置により、各種ガスを用いてカーボンナノチューブを作製した。

【0101】実施例 1 と同様に石英の基板に F e N i の超微粒子を 1 μ m 角に数個～数 10 個程度分散し、図表 1

5 に示す装置のホルダー 14 上に設置した。そして反応容器を 10⁻⁶パスカルまで排気した後、原料ガスである A とそれ以外のガス B を導入した。導入後の総圧力を 10⁻²～10⁴パスカルとし、ガス A の分圧は総圧力の 1～10% にした。ガス A とガス B の種類とその組合せは以下の表 1 に示すとおりである。

【0102】

【表 1】

原料ガス No.	ガス A	ガス B
1	アセトン	アルゴン
2	エタノール	ネオン
3	ベンゾニトリル	窒素
4	メタン	なし
5	エタン	水素
6	エチレン	水素
7	アセチレン	水素+ヘリウム (混合分圧、 H ₂ :He=1:10)
8	ベンゼン	水素
9	シクロヘキサン	ヘリウム
10	ヘキサン	水素

所定の圧力に達したところで、マイクロ波 (200 W) を発振させ、マッチングを調整して反応容器 11 内にプラズマを発生させ、30 分間保持した。なお、基板温度は 600℃ とした。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後排気系 19 により真空引きし、窒素リークしてから基板を大気中に取り出した。取り出した石英基板の表面を F E - S E M により観察した。その結果、上記のどのガスでも、図 12

(a) に示すような直径数 10 ～数 100 nm のカーボンナノチューブが基板に成長していたが、なかでも原料ガス No. 5 ～10 においてカーボンナノチューブが細く、軸に平行な網目構造がきれいに得られ、また石英基板のアモルファスカーボンの堆積が少なかった。

【0103】実施例 6

(細孔の作成) 表面を電解研磨した厚み 0.5 mm のア

ルミニウム板を陽極とし、3 M シュウ酸水溶液に陰極とともに浸し、溶液を 17℃ に安定化させてから 40 V の電圧を印加して 10 時間保持して陽極酸化膜を形成させた。次にこの板を 6 重量% のリン酸と 1.8 重量% のクロム酸を含む水溶液に 14 時間浸して、一度形成した陽極酸化膜 (アルミナ層) を取り除いた。その後、この板を再度 3 M シュウ酸水溶液に陰極とともに浸し、溶液を 17℃ に安定化させてから 40 V の電圧を印加して 5 分間保持した後、液から取り出して洗浄し、表面に細孔を有する基板を得た。

(成長核の作製) 上記の操作で得た細孔を表面に有する基板を、C o S O₄・7 H₂O を 5 重量% 及び H₃B O₃ を 2 重量% 含む電着用水溶液中で鉛の対向電極と共に浸して、50 Hz、15 V の交流電圧を 1 分間印加した。その結果、基板に設けられた細孔の底部に C o の超微粒子

が析出した。この超微粒子の径は数10nmであった。

(カーボンナノチューブの成長) 上記の操作で得た底部にCo超微粒子が配置された細孔を表面に有する基板を、図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を600℃にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したエチレンガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気を継続し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0104】取り出した基板の表面をFE-SEMにより観察したところ、図7(e)に模式的に示したように基板表面の細孔内から細孔外に向けてカーボンナノチューブの成長していた。このときカーボンナノチューブの直径は数10nmであり、基板細孔内の底部に一方の端部を接合した状態で細孔に沿って基板の厚さ方向に垂直な方向に成長したものであった。すなわち、成長核や細孔の形状を反映して、均一の形状で垂直方向に揃った多数のカーボンナノチューブが細孔の配置状態に対応した間隔で位置する構造のカーボンナノチューブの膜が得られた。

【0105】実施例7

実施例6と同様にして基板としてのアルミニウム板に陽極酸化により細孔の形成を行った後、以下の組成の電着用水溶液をそれぞれ個々に用いて異なる材料からなる成長核を細孔の底部に配置した基板を5種用意した。なお、成長核の形成条件は電着用水溶液の組成が異なる以外は実施例6と同様である。

水溶液No. 1 (形成される成長核Fe微粒子) :

FeSO₄・7H₂O 5重量%

H₃BO₃ 2重量%

水溶液No. 2 (形成される成長核Co微粒子) :

CoSO₄・7H₂O 5重量%

H₃BO₃ 2重量%

水溶液No. 3 (形成される成長核Ni微粒子) :

NiSO₄・6H₂O 5重量%

H₃BO₃ 2重量%

水溶液No. 4 (形成される成長核FeNi微粒子) :

NiSO₄・6H₂O 2重量%

FeSO₄・7H₂O 2重量%

H₃BO₃ 2重量%

水溶液No. 5 (形成される成長核Sn微粒子) :

SnSO₄ 5重量%

H₃BO₃ 2重量%

以上の成長核の材質の異なる基板を個々に図8に示した装置のホルダー33の所定位置に設置して以下の条件でカーボンナノチューブを成長させた。すなわち、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を400~600℃の範囲内で所定の温度に設定した。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍に希釈したアセチレンガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして60分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出し、その表面をFE-SEMで観察した。その結果、Fe、Co、NiまたはFeNiを成長核として用いた場合にはカーボンナノチューブの成長が確認されたが、Snを成長核とした場合はカーボンナノチューブの成長は観察されなかった。また、成長核がNi、CoまたはFeである場合において、直線的で細いより良質のカーボンナノチューブが得られていた。

【0106】実施例8

厚み0.5mmのPt基板の表面に常法によりアルミニウムを3μmの厚さで成膜して基板を得た。次にこの基板のアルミニウム膜に実施例1と同様にして細孔を形成した。更に、NiSO₄・7H₂Oを5重量%、H₃BO₃を2重量%含む電着用水溶液を用いて実施例1と同様の条件で成長核を形成させた。成長核として形成されたNi微粒子の直径は数10nmであった。

【0107】次に、基板を図8に示した装置のホルダー33の所定位置に設置してから排気ライン36で反応容器31内を排気し、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を500℃に設定した。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍に希釈したアセチレンガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0108】次に、この基板を蒸着装置に入れ、Alを抵抗加熱により斜入射で約100nm成膜して表面電極を形成し、図9(e)に示す構造を得た。これを真空評価装置内に設置し、基板をアースにし、基板表面に形成した表面電極(図9(e)では5で表示)をグリッドとし、更に基板上部から10mm離れた箇所にアノードを設け、アノードに1kVの電圧を印加した状態で、グリ

ッドに正の電圧を印加していったところ、150Vで基板のカーボンナノチューブからアノードへの良好な電子放出が確認できた。

【0109】実施例9

(成長核の形成) 基板として清浄したSiウエハーを用い、抵抗加熱装置によりFeを2.5nmの厚さに蒸着させた。これを水素4容量%、ヘリウム96容量%の雰囲気中で800℃で3分間アニールすると、Siウエハーの表面には粒径5~100nmのFeの超微粒子がかなり高密度に分散された状態が得られた。

(マスクの作製) 厚み0.5mmの電解研磨したアルミニウム板を陽極とし、3Mシュウ酸水溶液に陰極とともに浸し、溶液を17℃に安定化させてから40Vの電圧を印加して10時間保持した。こうして一度アルミニウム基板の表面に形成された陽極酸化膜を、60℃に保持した6重量%のリン酸と1.8重量%のクロム酸を含む水溶液に14時間浸して取り除き、再度3Mシュウ酸水溶液に陰極と共に浸し、溶液を17℃に安定化させてから40Vの電圧を印加して5分間保持した。この操作によって基板表面に細孔を有する陽極酸化膜(アルミナ層)を得た。

【0110】次に、細孔の存在する基体を飽和HgCl₂水溶液中に浸して下部のアルミニウムからなる部分を剝離した。そして更に30℃に保持した5重量%のリン酸水溶液中で1時間保持してアルミナ層の細孔底部を溶解して細孔を貫通させてマスクを得た。

(カーボンナノチューブの成長) 上記の操作で得られた基板のFe超微粒子が分散している表面に上述した構成のマスクを載せ、角をペーストで固定した。これを図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を700℃にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したエチレンガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0111】取り出した基板上のマスク表面をFE-SEMで観察したところ、マスク細孔内にカーボンナノチューブが成長しているのが確認された。更に、マスクを取り外して基板表面を観察したところ、直径数10nmのカーボンナノチューブが基板にチューブの片側を接合させた状態で基板の成長核から垂直方向に成長していた。基板上のマスクの細孔部分に対応しない部分でのカーボンナノチューブの成長は見られなかった。すなわち、マスクにおける細孔の配置状態を反映して均一の形

状で基板に対して垂直方向に成長し、規定された間隔を持って配置された多数のカーボンナノチューブからなる膜が得られた。

【0112】実施例10

実施例9と同様にして作製したマスクを、Siウエハー上に設置し、マスクの角をペーストで固定した。そして基板を蒸着装置に入れ、Niを抵抗加熱によりマスク上方からウエハーに垂直に約5nm蒸着した。この操作によって、マスク上面にはNiの薄膜が形成され、マスクの細孔底部には微粒子状のNi膜が形成された。

【0113】これを、図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を500℃にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したアセチレンガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして60分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0114】取り出した基板上のマスク表面をFE-SEMで観察したところ、マスク細孔内にカーボンナノチューブが成長しているのが確認された。また、マスクの表面にはカーボン膜の形成が観察された。更に、マスクを取り外すと、直径数10nmのカーボンナノチューブが基板表面にチューブの片側を接合させた状態で基板表面に形成したNi成長核から垂直な方向に成長していた。また、実施例9と比較して、カーボンナノチューブの成長の抜けは少なく、細孔の利用効率を更に上昇させることができた。これは、マスクを基板上に載置してから成長核を形成する方が、各細孔内へのより均一な成長核の配置が可能となるためと考えられる。すなわち、マスクにおける細孔の配置状態を反映して均一の形状で基板に対して垂直方向に成長し、規定された間隔を持って配置された多数のカーボンナノチューブからなる膜が得られた。

【0115】実施例11

実施例9と同様にして作製したマスクを、Siウエハー上に設置し、マスクの角をペーストで固定した。そしてこの基板のマスクを載置した面に対してRFスパッタ法により表2に示した材質からなる薄膜を5nmの厚さに成膜し、成長核の材質の異なる基板を5種作製した。

【0116】これらの基板をそれぞれ個々に用いて以下の操作によるカーボンナノチューブの成長を行った。

【0117】先ず、マスク付の基板を、図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘ

リウムで10倍希釈した水素ガスを50 s c c mの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を300～1200℃の範囲の所定の温度にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したエチレンガスとアセチレンガス（混合比、1：1）を50 s c c mの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして60分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてか表2

試料番号	成長核形成材料	最適成長温度（℃）	特性
1	Fe	700	◎
2	Co	900	○
3	Ni	500	◎
4	FeNi (合金比、1：1)	500	○
5	Pt	1200	△

【0120】

【発明の効果】本発明の第1の製造方法によれば、比較的低い基体温度で、基体に直接カーボンナノチューブを形成することができ、基体の材質の選択の幅を広げることが可能となる。更に、特性が均一で、成長の方向性がより改善されたカーボンナノチューブを製造することが可能となる。

【0121】更に、本発明の第2の製造方法によれば、均一な特性で成長方向が所定の方向に揃えられたカーボンナノチューブを基体上に直接形成することが可能となる。

【0122】また、本発明によれば、精製処理の不要なカーボンナノチューブを提供することができる。更に、本発明によって得られるカーボンナノチューブは、基体にその一端が結合した状態で提供され、しかも基体を電極として機能可能な材質で形成できるので、これをそのまま電子機能材料として利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンファイバー及びカーボンナノチューブの構造を模式的に示す図であり、（a）は等方的なカーボンファイバーの繊維軸方向での断面図、（b）は触媒を用いた熱分解、気相成長法で得られるカーボンファイバーの繊維軸方向での断面図、（c）はカーボンナノチューブの繊維軸方向での断面図、（d）はマルチコアカーボンナノチューブの繊維軸に垂直な方向での断面図である。

【図2】グロー放電とアーク放電における電流、電圧の相關図である。

【図3】基体表面に形成したカーボンナノチューブの成

ら窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0118】取り出した基体上のマスク表面をF E - S E Mで観察したところ、各成長核におけるカーボンナノチューブの最適成長温度は表2のようになった。また、カーボンナノチューブの特性を直線で細い方が良いという条件で評価した結果も表1に示した。これからわかるように、Ni、CoまたはFeからなる成長核では、低温での良質のカーボンナノチューブが得られた。

【0119】

【表2】

長開始領域の構造を示す図であり、（a）は超微粒子を表面分散させて得た成長開始領域を示す図、（b）は金属の微小領域で形成した成長開始領域を示す図、（c）は針状の突起からなる成長開始領域を示す図である。

【図4】マイクロ波の円形空洞共振器の電流誘導方向の概略図であり、（a）はT₀₁₁モードの断面図、（b）はT₁₁₁モードの断面図である。

【図5】マイクロ波を用いたカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す図である。

【図6】RFを用いたカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す図である。

【図7】（a）～（e）は、表面に細孔を設けた基体を用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【図8】赤外線照射によって基体を加熱する方式を用いたカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す図である。

【図9】（a）～（e）は、表面に細孔を設けた基体を用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【図10】（a）～（e）は、細孔を有するマスクを、成長核を予め分散させた基体上に用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【図11】（a）～（e）は、細孔を有するマスクを基体上に載置してから成長核を形成するカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

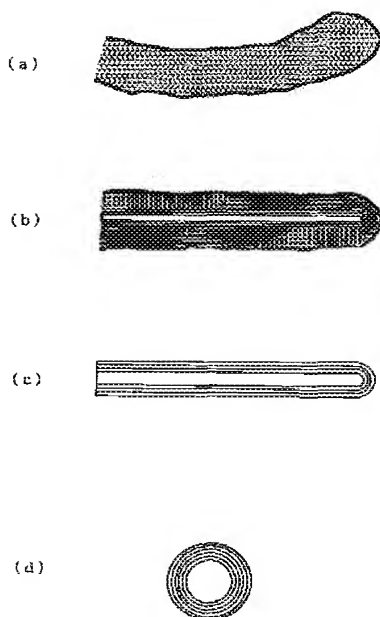
【図12】基体上に成長したカーボンナノチューブの概略図であり、（a）は基体面に垂直な方向での成長状態を示す図、（b）は基体面に沿った方向でのカーボンナ

ノチューブの成長状態を示す図である。

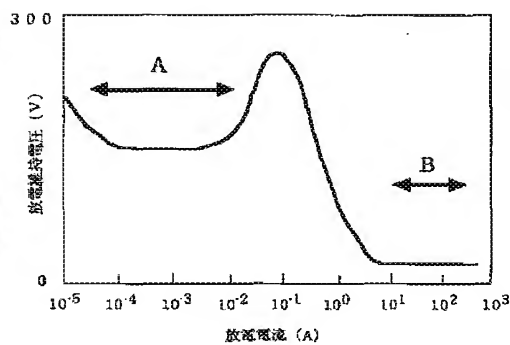
【符号の説明】

- | | | | |
|-----|------------|-------|--------------------|
| 1 | 基体（基板） | 17 | マッチング及び検知器 |
| 1 a | 細孔形成層 | 18 | ガス導入系 |
| 1 b | 基体表面 | 19 | 排気系 |
| 2 | 成長核 | 21 | 反応容器 |
| 3 | 細孔 | 22 | 対向電極 |
| 4 | カーボンナノチューブ | 24 | 基体ホルダー |
| 5 | 表面電極 | 25 | RF電源（マッチングボックスと一体） |
| 6 | 金属薄膜 | 26 | ガス導入系 |
| 7 | カーボン膜 | 27 | 排気系 |
| 11 | 反応容器 | 31 | 反応容器 |
| 12 | マイクロ波導入窓 | 33 | 基体ホルダー |
| 14 | 基体ホルダー | 34、35 | ガス導入管 |
| 15 | マイクロ波発振器 | 36 | ガス排気ライン |
| 16 | アイソレーター | 37 | 赤外線ランプ |
| | | 38 | 集光ミラー |
| | | 39 | 赤外線透過窓 |

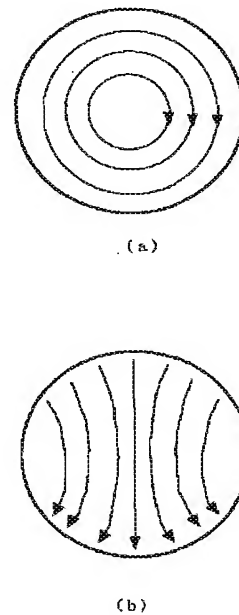
【図1】



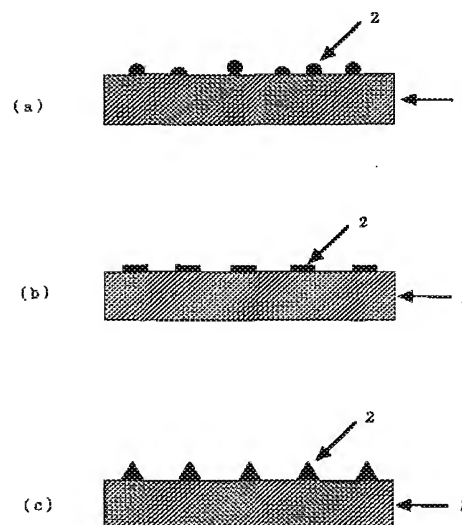
【図2】



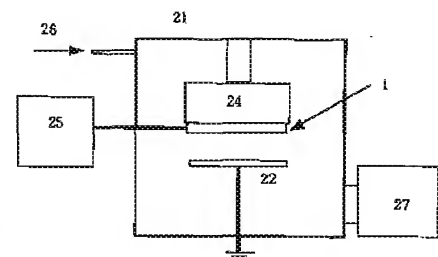
【図4】



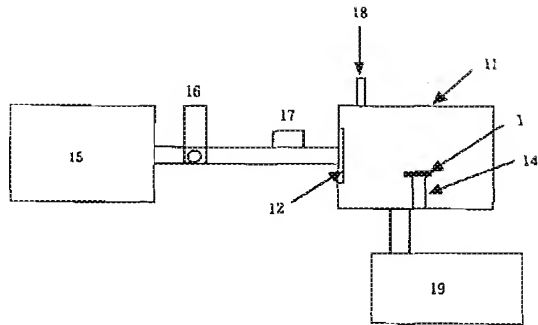
【図3】



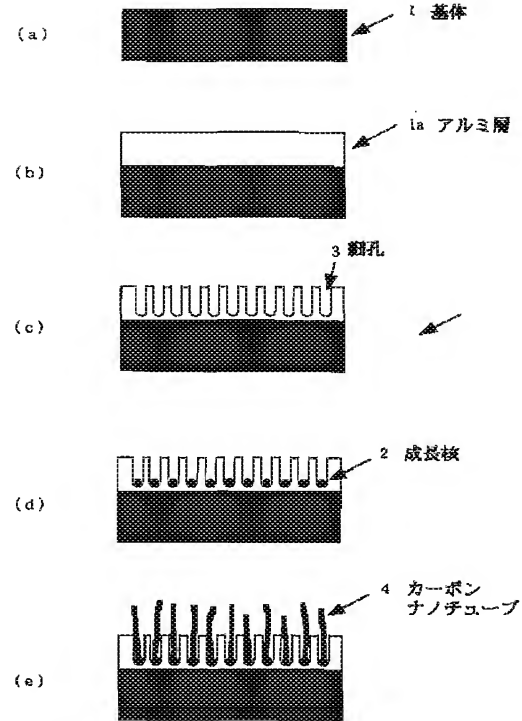
【図6】



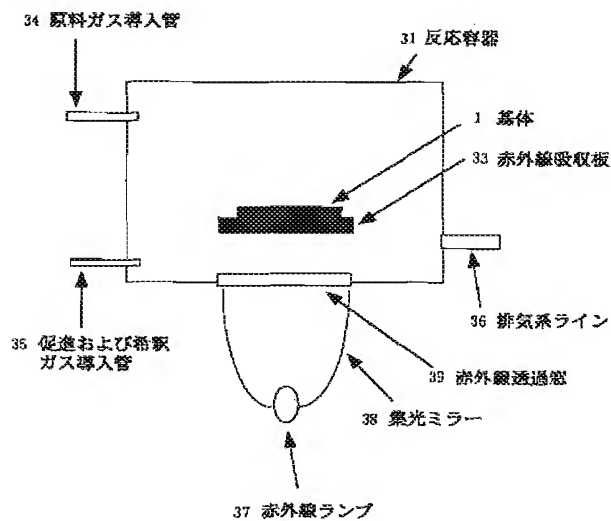
【図5】



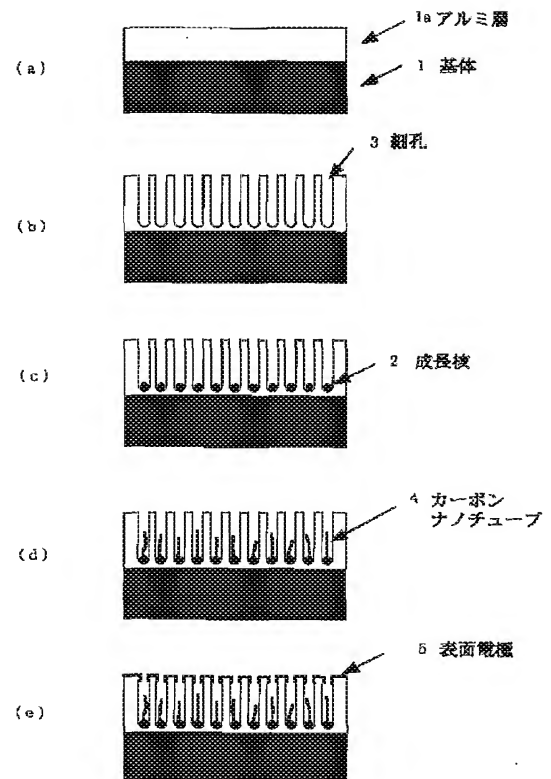
【図7】



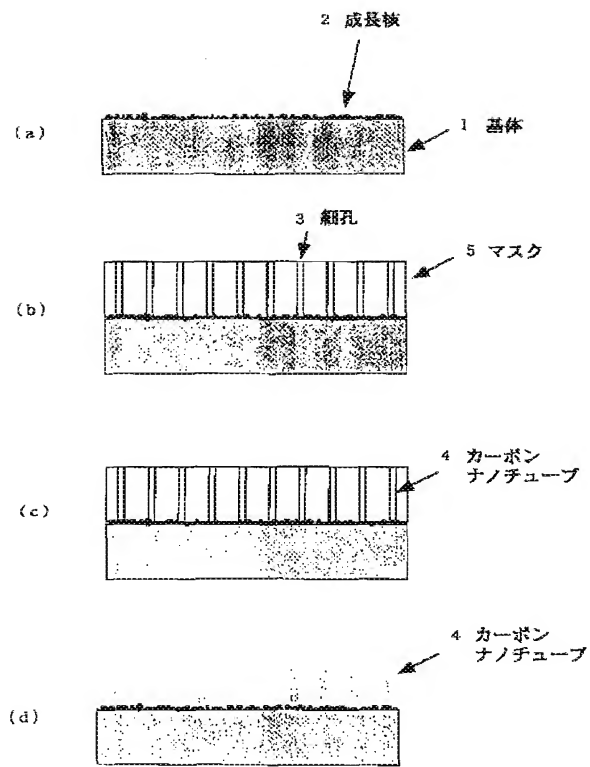
【図8】



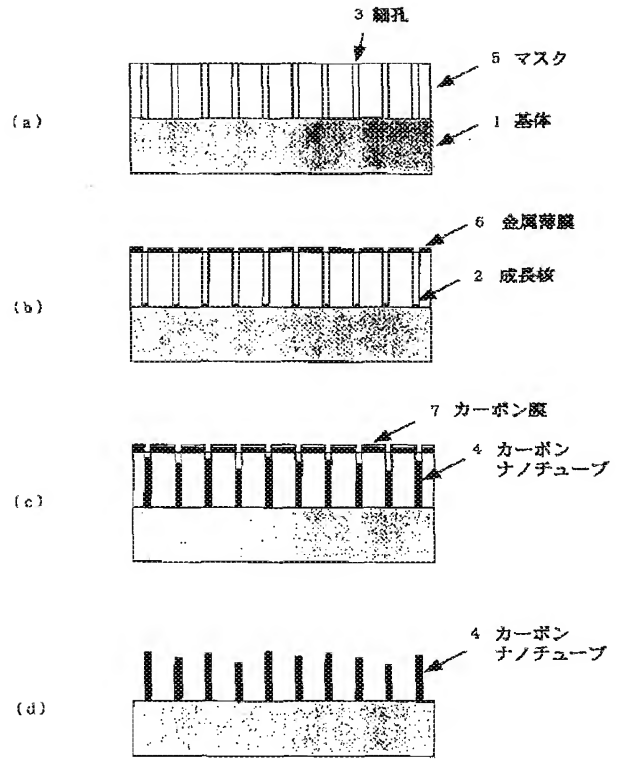
【図9】



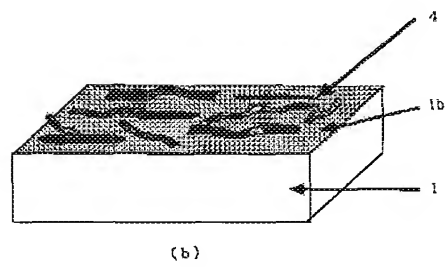
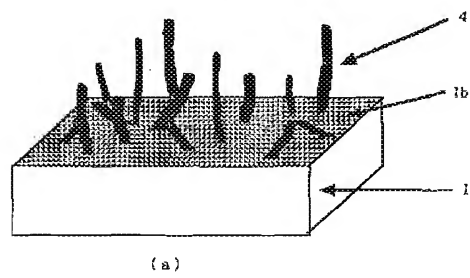
【図10】



【図11】



【図12】



【手続補正書】

【提出日】平成9年10月17日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 10

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 10】 (a) ~ (d) は、細孔を有するマスクを、成長核を予め分散させた基体上に用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 11】 (a) ~ (d) は、細孔を有するマスクを基体上に載置してから成長核を形成するカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 10

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 10】

